ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

159. BAND, 5. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1932 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben April 1932

Printed in Germany

Z. physikal. Ch. (A)

Inhalt

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

S. Seltzer, Beiträge zur Kenntnis der Salpetersäure als Oxydationsmittel. I. Der Reaktionsmechanismus bei der Oxydation von Salzsäure. (Eingegangen am 15. 3. 32.)

O. Bretschneider, Der Einfluss der Sauerstoffbeladung auf die Adsorption von Elektrolyten durch aktivierte Kohle. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 10. 3. 32.)

Carl Wagner, Über die Kinetik der Reaktion H_2 (Gas) $\rightleftarrows$ $2H$ (gelöst in *Pd*). (Eingegangen am 18. 3. 32.)

M. Le Blanc und *E. Eberius*, Untersuchungen über die Existenz des Bleisuboxyds Pb_2O. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 17. 3. 32.)

M. Le Blanc und *E. Eberius*, Untersuchungen über Bleioxyde und deren Systeme mit Sauerstoff. (Mit 16 Figuren im Text.) (Eingegangen am 17. 3. 32.)

H. Riehm, Bestimmung des Potentials zwischen der 0·1 molaren und der gesättigten Kalomelelektrode bei 5° bis 50°. (Eingegangen am 17. 3. 32.)

Theodor Ruemele, Das Verhalten der Farbstoffe und Silbersole bei der Messung ihrer Oberflächenspannung. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 14. 3. 32.)

E. Wilke und *W. Martin*, Beiträge zur Theorie der konzentrierten Lösungen. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 26. 3. 32.)

A. Frumkin, Bemerkung zur Theorie der Wasserstoffüberspannung. (Eingegangen am 20. 3. 32.)

A. Taubmann, Grenzflächenaktivität und Orientierung polarer Moleküle in Abhängigkeit von der Natur der Trennungsfläche. Grenzflächenaktivität und Adsorption von *p*-Toluidin an Grenzflächen flüssig | flüssig. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 23. 3. 32.)

A. Taubmann, Grenzflächenaktivität und Orientierung polarer Moleküle. VIII. Anwendung der Oberflächen-Spannungsmessungen als analytische Methode. Messungen der Verteilungskoeffizienten (grenzflächenaktiver Stoffe) mittels kapillarmanometrischer Titration. (Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 23. 3. 32.)

T. Heymann und *K. Jellinek*, Über das Gleichgewicht $Ni + Co^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Ni^{\cdot\cdot} + Co$, sowie das Kobaltpotential. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 4. 4. 32.)

Sven Bodforss, Zur Elektrochemie des Eisens. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 7. 4. 32.)

Über den Ort der Sprengung von $C-C$-Bindungen in Kettenmolekülen.

(4. Mitteilung über Reaktionsmechanismus[1]).)

Von

Otto Schmidt.

(Eingegangen am 11. 2. 32.)

Es wird die übliche Annahme, dass bei der Sprengung der Paraffinketten beim Krakprozess zunächst eine C—C-Bindung getrennt wird, mit den Versuchsergebnissen und der Theorie verglichen und nicht bestätigt gefunden. Es wird gezeigt, dass in vielen Fällen primär Wasserstoff unter Bildung einer $C=C$-Bindung abgetrennt wird. Die orientierende Wirkung der $C=C$-Bindung auf die Spaltung wird an zahlreichen Beispielen besprochen und daraus die Gesetzmässigkeit abgeleitet, dass die neben der Doppelbindung liegende C—C-Bindung verstärkt, die darauffolgende Bindung abgeschwächt wird. Diese Regel wird auf die Spaltungen in der Paraffinreihe, Hexaphenyläthanreihe, auf die Zuckerspaltung und die hydrierende Spaltung von Polyalkoholen angewandt und gezeigt, dass die Art und Menge der Produkte bei diesen Spaltungen dieser Regel entspricht.

In der Literatur finden sich eine Reihe von Angaben über den Ort der Sprengungen von C—C-Bindungen in Kettenmolekülen. So hat Haber[2]) vor bereits 35 Jahren aus den Ergebnissen seiner Untersuchungen und denen von Thorpe und Young[3]) bei der Krakung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen den Schluss gezogen, dass die Stelle, an der die Sprengung erfolgt, bei höherer und niederer Temperatur verschieden ist: bei mässigen Temperaturen finde die Spaltung vorzugsweise in der Mitte statt, während bei höheren Temperaturen Absprengung von Resten mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen einträte.

Ein besonders wichtiger hierher gehöriger Fall ist die Spaltung der Kohlenstoffkette der Hexosen bei der Einwirkung von Enzymen oder Alkalien auf deren Lösung. Neuberg[4]) und seine Mitarbeiter haben nachgewiesen, dass diese Reaktion primär unter Bildung von 2 Molekülen Methylglyoxal verläuft:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2\,C_3H_4O_2 + 2\,H_2O. \qquad (1)$$

Die Spaltung erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur und ausschliesslich in der Mitte, bei den Pentosen analog in der 2, 3- bzw. 3, 4-Stellung.

[1]) 1. Z. physikal. Ch. **118**, 193. 1925. 2. Z. physikal. Ch. **133**, 263. 1928. 3. Z. physikal. Ch. (A) **152**, 269. 1931. [2]) Haber, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 2691. 1896. [3]) Thorpe und Young, Lieb. Ann. **165**, 1. 1872. [4]) Neuberg, Naturw. **1930**, 427. Bioch. Z. **166**, 442. 1925.

Ein Analogon zu diesen Reaktionen ist die von mir vor einigen Jahren gefundene Spaltung der Hexite durch Hydrierung bei etwa 200°, die zur Bildung von 2 Molekülen 1,2-Propylenglykol, dem Hydrierungsprodukt von Methylglyoxal führt[1]):

$$C_6H_{14}O_6 + 3H_2 = 2C_3H_8O_2 + 2H_2O. \quad (2)$$

Auch bei der hydrierenden Spaltung anderer Polyalkohole wurde Spaltung an ganz bestimmten Stellen des Moleküls beobachtet.

Wir behandeln im folgenden im wesentlichen die regelmässig gebauten Paraffine und Cycloparaffine und diejenigen Derivate, in denen Wasserstoff durch OH-Gruppen oder doppeltgebundenen Sauerstoff ersetzt ist. Ausserdem werden im Anschluss an die Spaltungserscheinungen bei den Paraffinen die Dissoziationsverhältnisse in der Hexaphenyläthangruppe besprochen. Die Moleküle der normalen Paraffine, normalen Polyalkohole $C_nH_{2n+2}O_n$ und die einfachen Kohlehydrate sind alle aus den gleichen Gruppen CH_2 oder $CH(OH)$ zusammengesetzt, die noch einen Mehr- oder Mindergehalt von 1 bzw. 2 Wasserstoffatomen bei oder in der Nähe der endständigen Gruppen aufweisen; die unverzweigten Cycloparaffine zeigen keinerlei Differenzen der die ringförmige Kette zusammensetzenden Gruppen.

Diese Körperklassen erscheinen deshalb besonders geeignet, um an ihnen Gesetzmässigkeiten über den Ort der Spaltung von Kettenmolekülen abzuleiten. Die Frage, warum diese Spaltung oft an bestimmten Stellen erfolgt, ist bisher kaum geprüft worden. Da dies für eine Reihe von wichtigen Reaktionen, insbesondere den Krakprozess und die Zuckerspaltung, von erheblicher Bedeutung ist, lohnt sich das Studium dieser Frage. Wir werden hierbei jede der Klassen einzeln behandeln.

I. Spaltung von normalen und Cycloparaffinen.

Von den vielen Arbeiten, die über die Verkrakung von Kohlenwasserstoffen veröffentlicht sind[2]), kommt für die vorliegenden Fragen nur eine beschränkte Anzahl in Frage. Meist wurde zu weit gekrakt, so dass die ersten Spaltprodukte inzwischen eine weitgehende Veränderung: nochmalige Spaltung oder Polymerisation erlitten und der Mechanismus der ursprünglichen Spaltung nicht mehr zu ermitteln ist. Man wird für die vorliegende Untersuchung diejenigen Resultate

[1]) D.R.P. 524101. In der Patentschrift findet sich ein Druckfehler. Es muss heissen: 2,3-Butylenglykol statt 1,3-Propylenglykol in Beispiel 4. [2]) Vgl. Hurd, The Pyrolysis of carbon compounds, New York 1929.

bevorzugen, die bei möglichst kurzer Verweilzeit im Reaktionsraum erhalten worden sind. Die Tabelle 1 zeigt das Ergebnis von Krakungen einfacher Paraffine. Die Krakung wurde in allen Fällen in Röhren aus Quarz oder Pyrexglas ausgeführt. Die Reaktion ist, wie PEASE und DURGAN gezeigt haben[1]), monomolekular und bei Anwendung obiger Gefässwände homogen, doch ist sie, wie zahlreiche Patentschriften auf diesem Gebiete zeigen, durch viele Substanzen katalytisch beeinflussbar und dann natürlich in mehr oder weniger grossem Masse heterogen. In der Tabelle sind lediglich diejenigen Versuche berücksichtigt, bei denen Sprengung in zwei Kohlenstoffreste eintritt.

Bezüglich der pyrogenen Spaltung von n-Hexan ist folgendes zu bemerken: HABER erhielt als Hauptreaktionsprodukt bei dieser Spaltung Propylen, betrachtet jedoch dieses Propylen als Umwandlungsprodukt des Amylens[2]). In der neueren Literatur wird Propylen als das primäre Produkt der Spaltung des n-Hexans betrachtet[3]).

Aus der Tabelle 1 ergibt sich, dass diejenige Spaltung bevorzugt wird, bei der eine Dreierkette gebildet wird. Bei der Spaltung von verzweigten Ketten ist dies in noch stärkerem Masse der Fall. Die Bevorzugung der Dreierkette zeigt sich besonders deutlich in der Zusammenstellung Tabelle 2.

Bei der Krakung der Paraffine entsteht bei mässigen Reaktionsbedingungen ein annähernd äquimolekulares Gemisch von Paraffinen und Olefinen und fast stets in wechselnden Mengen Wasserstoff. Die Bildung dieses Wasserstoffs wird als Sekundärreaktion aufgefasst; mit welchem Recht, werden wir bald sehen; die Hauptreaktion verläuft nach BURK[4]) bzw. RICE[5]) entweder im Sinne von Schema (3a), (3b), (3c) oder (4a) und (4b):

$$C_nH_{2n+2} \rightarrow C_{n_1}H_{2n_1+1} + C_{n_2}H_{2n_2+1} \quad (3a)$$

$$C_{n_1}H_{2n_1+1} + C_{n_2}H_{2n_2+1} \rightarrow C_{n_1}H_{2n_1+2} + C_{n_2}H_{2n_2} \quad (3b)$$

$$C_{n_1}H_{2n_1} + C_{n_2}H_{2n_2+2} \quad (3c)$$

$$C_nH_{2n+2} \rightarrow C_{n_1}H_{2n_1+2} + C_{n_2}H_{2n_2} \quad (4a)$$

$$C_{n_1}H_{2n_1} + C_{n_2}H_{2n_2+2} \quad (4b)$$

---

[1]) PEASE und DURGAN, J. Am. chem. Soc. **52**, 1264. 1930. [2]) HABER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 2694. 1896. Vgl. auch J. Gasbel. **68**, 367, 458, 501. 1896. [3]) HURD, Pyrolysis, S. 71. [4]) BURK, J. physical Chem. **35**, 2448. 1931. Auf die zahlreichen Modifikationen dieser Schemata, die BURK noch in Betracht gezogen hat, können wir hier nicht eingehen; sie nehmen alle als Primärprozess die Sprengung einer C—C-Bindung an. [5]) RICE, J. Am. chem. Soc. **53**, 1959. 1931.

Tabelle 1. Ergebnisse der Krakung einfacher, unverzweigter Paraffine.

Kohlenwasserstoff	Temperatur in °C	P in Atm.	Erhitzungsdauer	Umsatz in Proz.	Ergebnis			Autor
						Spaltung in	Betrag in Proz.	
n-Butan	600	1	1 Min.	etwa 20	$CH_4 + CH_3 - CH = CH_2$	1, 2	44	Hurd[1])
	700	1		„ 75	$CH_3 . CH_3 + CH_2 = CH_2$	2, 3	46	
					$H_2 + C_4H_8$		5	
					$2 H_2 + CH_2 = CH - CH = CH_2$		4	
	600	1	19 Sek.	„ 17		1, 2	55	Hurd u. Spence[2])
						2, 3	40	
	650	1	10 „	„ 42		1, 2	35	Hague u. Wheeler[3])
						2, 3	40	
n-Pentan	600	1	etwa 70 Sek.	etwa 30	$CH_4 + C_4H_8$	1, 2	20	Calingaert[4]), vgl. auch Morton u. Andrews[5]), Hague u. Wheeler[3]), Hurd[2])
					$CH_2 = CH_2 + C_3H_8$	2, 3	25	
					$C_2H_6 + CH_3CH = CH_2$	2, 3	55	
					ausserdem H_2			
n-Hexan	600	1	1 Sek.	etwa 73	$CH_4 + C_5H_{10}$	1, 2		Haber[6]), Hurd[2])
					$C_2H_6 + C_4H_8$	2, 3		Morton und Andrews[5])
		>1			$C_3H_6 + C_3H_8$ ausserdem H_2, C_4, H_6, C_6, H_{12}	3, 4	Hauptreaktion	Hague und Wheeler[3])

1) Hurd, Pyrolysis of carbon compounds, New York 1929. 2) Hurd und Spence, J. Am. chem. Soc. **51**, 3354. 1929. 3) Hague und Wheeler, J. chem. Soc. London **131**, 378. 1929. 4) Calingaert, J. Am. chem. Soc. **45**, 130. 1923. 5) Morton und Andrews, Am. chem. J. 8, 6. 1888. 6) Haber, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 2691. 1896, Habilitationsschrift.

D. h., das Paraffinmolekül spaltet sich entweder nach (3a) in zwei Radikale mit dreiwertigem Kohlenstoff, die sich gemäss (3b) bzw. (3c) durch Austausch eines Wasserstoffatoms so verändern, dass ein äquimolekulares Gemisch von Olefin und Paraffin entsteht, wobei zwei Kombinationsmöglichkeiten bestehen, oder aber die Spaltung findet gleichzeitig mit der Wanderung des Wasserstoffatoms statt, wobei ebenfalls zwei Möglichkeiten [(4a), (4b)] vorhanden sind. Da wir wissen, dass bei der Dissoziation von bestimmten Metallalkylen, wie PANETH gezeigt hat[1]), und bei der Dissoziation in der Hexaphenyläthanreihe freie Radikale mit dreiwertigem Kohlenstoff auftreten, so ist gegen die Gleichung (3a) als solche nichts einzuwenden. Dagegen ist die damit verknüpfte Annahme (3b) ganz unwahrscheinlich. Aus den PANETHschen Arbeiten geht hervor, dass bei zahlreichen Reaktionen, z. B. bei der Einwirkung geeigneter Metalle auf Halogenalkyle intermediär freie Radikale auftreten, dass diese sich aber miteinander vereinigen, wobei ein Kohlenwasserstoff von der doppelten Molekulargrösse gebildet wird. Ein Krakeffekt kann daher nach diesem Schema überhaupt nicht eintreten[2]). Ausserdem müssten sich durch Kombination der verschiedenen Radikale einfache und gemischte Kohlenwasserstoffe bilden, die dann bei der Krakung Veranlassung zur Bildung der verschiedensten Produkte geben würden. Der durchaus einheitliche Verlauf der Krakung von n-Pentan (siehe Tabelle 1), das zu etwa 80% in 2, 3 unter Bildung von Zweier- und Dreierketten gespalten wird, beweist, dass solche Kombinationen nicht stattfinden, und dass daher auch aus diesem Grunde die Deutungen (3a), (3b) und (3c) nicht richtig sein können.

Welches aber auch von den BURKschen Krakschematen genommen wird, das Prinzip, die Reaktion zu deuten, ist in allen Fällen das gleiche: als erster Schritt wird die Lösung einer C—C-Bindung angenommen. Das Gleiche gilt für die RICEschen Überlegungen.

In einer normalen Paraffinkette können wir die Bindungskräfte zwischen den C-Atomen in der Kette als praktisch konstant annehmen. Die röntgenographischen Untersuchungen haben gezeigt, dass die Zunahme der Elementarkörperdimensionen pro CH_2-Gruppe in der homologen Reihe normaler Paraffine vollkommen konstant ist[3]). Auch das Molekularvolumen zeigt in der Reihe der normalen

[1]) PANETH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1335. 1929. **64**, 2702. 1931. [2]) Vgl. dagegen BONHOEFFER und HABER, Z. physikal. Ch. (A) **137**, 263. 1928. [3]) MEYER und MARK, Aufbau der Hochpolymeren, S. 13. 1930.

Paraffine einen konstanten Zuwachs pro CH_2-Gruppe und das Gleiche gilt für die Molekularrefraktion, die nach CLAUSIUS-MOSOTTI als Raumerfüllung zu deuten ist. Aus all diesen Tatsachen ist zu schliessen, dass die Abstände im Innern einer normalen Kohlenstoffkette zwischen den C-Atomen vollkommen gleich sind, und da diese ein Mass der wirkenden Kräfte sind, so haben wir diese als gleich zu setzen. An den Enden der Kette haben wir jedoch eine Differenz; hier ist die zweite bzw. vorletzte CH_2-Gruppe auf einer Seite mit einer CH_3-Gruppe statt mit einer CH_2-Gruppe verknüpft, wodurch sich Verschiebungen in den Anziehungskräften auch der letzten beiden $C-C$-Atome ergeben könnten. Diese können aber nicht bedeutend sein. Die Entfernung zwischen den Mittelpunkten zweier Kohlenstoffatome in der Kette liegt zwischen 1·5 und 1·6 Å, für die beiden C-Atome im Äthan bei 1·6 Å, was einer mittleren Differenz von 0·05 Å entspricht, die noch völlig innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Wir werden also keinen erheblichen Fehler machen, wenn wir die Bindungsenergien der $C-C$-Bindungen in der Kette eines normalen Paraffins in erster Annäherung als gleich setzen[1]). Für unverzweigte Cycloparaffine, in denen überhaupt nur CH_2-Gruppen miteinander verbunden sind, müssen natürlich alle $C-C$-Bindungen vollkommen gleichwertig sein.

Die statistische Wahrscheinlichkeit W, dass in einer Kette, die aus n ungefähr gleich schweren Gruppen besteht, die von ungefähr gleich grossen Kräften zusammen gehalten werden, an einer Bindung zwischen zwei Gruppen eine Energie auftritt, deren Betrag ε überschreitet, ist, wie LORENTZ[2]) gezeigt hat, gegeben durch die Gleichung:

$$W = \left(1 - \frac{\varepsilon}{E}\right)^{3n-1}.$$

Dieser Ausdruck geht für grosse Werte von n über in die BOLTZMANNsche Formel:

$$W = e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}.$$

Man sieht, dass diese Gleichungen keinen Raum lassen für eine differentielle Behandlung der verschiedenen $C-C$-Bindungen. Die Sprengung ist für jede Bindung gleich wahrscheinlich. Haben wir

[1]) Vgl. die Bemerkung MECKES, der ebenfalls Differenzen erwägt (Z. physikal. Ch. (B) 7, 108. 1930). [2]) LORENTZ, Théories statistiques en thermodynamic, Berlin und Leipzig.

z. B. das Molekül des *n*-Pentans mit den Bindungen 1, 2; 2, 3; 3, 4 und 4, 5, so sind die Bindungen in 2, 3; 3, 4; und 1, 2; 4, 5 äquivalent und es ist die Wahrscheinlichkeit für die Sprengung in 1, 2 gleich $^1/_2$ und die für 2, 3 ebenfalls gleich $^1/_2$. Analog berechnen sich die Wahrscheinlichkeiten für die anderen Kohlenwasserstoffe. Die Berechnungen stimmen jedoch mit den Beobachtungsergebnissen durchaus nicht überein. So wurde für *n*-Pentan eine 80 %ige Sprengung in 2, 3 gefunden, während die obige Berechnung eine 50 %ige ergibt. Für Sechserketten berechnet sich die Wahrscheinlichkeit einer Spaltung in 3, 4 zu 0·20, während die tatsächlich beobachtete Spaltung beim *n*-Hexan $>$ 0·5, bei Zucker und Hexiten $\sim$ 1 ist. (Vgl. auch Tabelle 2.)

Unsere Voraussetzungen müssen also unrichtig sein.

Bisher haben wir angenommen, dass die erste Reaktion der Spaltung von Paraffinketten die Sprengung einer $C—C$-Bindung ist. Dies ist möglich, allein durchaus nicht immer der Fall.

Wir wissen z. B., dass Hexamethylen bei Temperaturen um 600° zum grössten Teil gemäss der Gleichung zerfällt[1]):

$$C_6H_{12} = C_4H_6 + C_2H_4 + H_2.$$

Hexamethylen = Butadien + Äthylen + Wasserstoff

Als Zwischenprodukt tritt hierbei Tetrahydrobenzol auf[2]), das besonders leicht und glatt in Butadien und Äthylen zerfällt[3]). Die Reaktion verläuft daher im Sinne der Gleichungen:

$$C_6H_{12} \rightarrow C_6H_{10} + H_2$$
$$C_6H_{10} \rightarrow C_4H_6 + C_2H_4.$$

Dies ist die Hauptreaktion; als Nebenreaktion findet sich die Bildung von Hexylen und Propylen gemäss den Gleichungen:

$$C_6H_{12} \text{ cycl.} \rightarrow C_6H_{12} \text{ acycl.}$$
$$C_6H_{12} \text{ acycl.} \rightarrow 2\,C_3H_6.$$

Es finden also zwei Reaktionen nebeneinander statt: Bei der Hauptreaktion wird zunächst Wasserstoff abgespalten unter Bildung einer $C=C$-Bindung und dann erfolgt erst die Sprengung von zwei $C—C$-Bindungen und zwar vollkommen einheitlich; bei der Neben-

---

1) D.R.P. 248738. 2) Vgl. z. B. Jones (J. chem. Soc. London **107**, 1582. 1915), sowie eigene Arbeiten. 3) D.R.P. 252499.

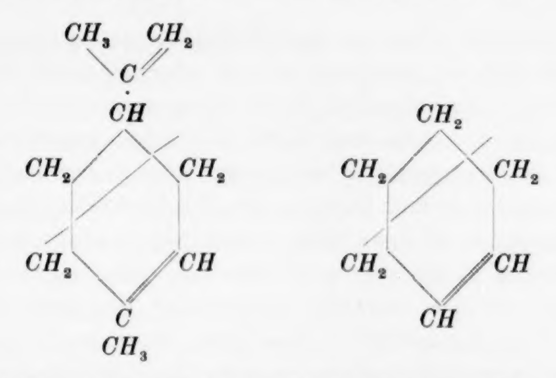
reaktion wird zunächst eine $C-C$-Bindung gespalten, wobei ein Olefin mit 6 Kohlenstoffatomen, wahrscheinlich 1-Hexylen entsteht, das dann in 2 Moleküle Propylen zerfällt. Dies führt zu der Annahme, dass es der orientierende Einfluss der Doppelbindung ist, der in vielen Fällen die Spaltung in einer einzigen Richtung bewirkt.

Es ist zunächst auffallend, dass die erste Stufe der Hauptspaltung in der Überführung von Hexahydrobenzol in Tetrahydrobenzol und nicht in der in Hexylen besteht, denn die erstere Reaktion erfordert den grösseren Energieaufwand; hier werden zwei $C-H$-Bindungen gespalten und eine $C=C$-Bindung sowie ein Molekül Wasserstoff gebildet, was einen Energieaufwand von $2 \cdot 92-(125-71+104)=26$ kcal bedeutet, während im zweiten Falle die Lösung einer $C-C$-Bindung und die Herstellung einer Doppelbindung $71-(125-71)=17$ kcal erfordert. (Die aus den Bindungswärmen errechneten Wärmetönungen sind: $-21{\cdot}4$ und $-13{\cdot}6$ kcal.) Man sollte also die Sprengung der $C-C$-Kette unter Hexylenbildung für wahrscheinlicher halten. Dass im Gegenteil der erste Schritt bevorzugt wird, liegt offenbar an dem Umstand, dass die zu beiden Reaktionen gehörigen Wasserstoffverschiebungen mit verschiedener Leichtigkeit sich vollziehen: Im Falle der Überführung von Hexamethylen in Tetrahydrobenzol treten zwei benachbarte Wasserstoffatome als Wasserstoffmolekül aus, im Falle des Hexylens muss aber ein Wasserstoffatom vom Kohlenstoffatom 2 zum Kohlenstoffatom 6 wandern und wir können uns vorstellen, dass häufig die Rekombination erfolgt, ehe das Wasserstoffatom Zeit gefunden hat, sich dorthin zu begeben und damit ein stabiles Molekül herzustellen. Übrigens ist die Wärmetönung für die Bruttoreaktion in beiden Fällen praktisch gleich; sie beträgt für (5) $-41{\cdot}9$ und für (6a) und (6b) $-41{\cdot}6$ kcal. Man sieht an diesem Beispiel, von welcher Bedeutung die Weglänge des Wasserstoffatoms für den Ablauf der Gesamtreaktion ist.

Die Wirkung von Doppelbindungen bei der Verkrakung lässt sich besonders deutlich am Beispiel des Dipentens erkennen, das wie STAUDINGER gezeigt hat, im Vakuum in ausgezeichneter Ausbeute durch einen glühenden Platindraht zu Isopren verkrakt wird[1]). Man sieht, dass die Krakung an der $C-C$-Bindung erfolgt, die um ein Kohlenstoffatom von der Doppelbindung entfernt ist:

---

[1]) D.R.P. 257640.



Man sieht auch, dass die von mir vor längeren Jahren gefundene Spaltung von Tetrahydrobenzol, die wir oben erwähnten, auf dem gleichen Spaltungsprinzip beruht: Jede C—C-Bindung, die unmittelbar neben der Doppelbindung liegt, ist verstärkt, die darauffolgende abgeschwächt.

Wir werden also zu erwarten haben, dass z. B. in einem Olefin der Konstitution $\underset{1}{CH_2} = \underset{2}{CH}.\underset{3}{CH_2}.\underset{4}{CH_3}$ [1]) eine schwache Stelle in der Bindung 3, 4 liegt und dass hier der Bruch erfolgt, was auch der Fall ist. Bei Olefinen dieser Art wird man die Bildung von Spaltstücken zu erwarten haben, die drei Kohlenstoffatome enthalten.

Die verfestigende Wirkung der Doppelbindung auf die danebenstehende einfache Bindung und die schwächende auf die nächstfolgende soll noch durch einige Beispiele erläutert werden: Das oben angeführte 1-Butylen zerfällt nach CALINGAERT in Propylen und Methan, oder in Butadien und Wasserstoff gemäss den Reaktionsgleichungen:

$$CH_2 = CH.CH_2CH_3 \begin{array}{l} \rightarrow CH_2 = CH.CH_3 + CH_4 \\ \rightarrow CH_2 = CH.CH = CH_2 + H_2. \end{array}$$

Das 2-Penten zerfällt, wie NORRIS und REUTER gezeigt haben, unter Bildung von Butadien und Methan gemäss dem Schema [2]):

$$CH_3CH = CH.CH_2CH_3 \rightarrow CH_2 = CH.CH = CH_2 + CH_4.$$

Aus Analogie mit der Spaltung des 1-Butens wird man auch hier Spaltung in 4, 5 und nicht in 1, 2 anzunehmen haben. Alsdann ist die Analogie mit der Spaltung des Dipentens und des Tetrahydrobenzols

---

[1]) Die unter die C-Symbole gesetzten Zahlen kennzeichnen die Stellung in der Kette. [2]) NORRIS und REUTER, J. Am. chem. Soc. 49, 2624. 1927.

vollständig. HURD[1]) hat aus dem Verhalten des 2-Pentens bei der Spaltung den Schluss gezogen, „dass es schwieriger ist, die Bindung zwischen einem Methylradikal und einem ungesättigten Atom zu brechen, als die zwischen dem Radikal und dem gesättigten Atom", eine Folgerung, die unseren Überlegungen entspricht; doch hat HURD diese Folgerung nicht zur Deutung des Krakprozesses herangezogen.

VON BRAUN hat in einer Reihe von Arbeiten über die Haftfestigkeit organischer Reste gezeigt[2]), dass die Bindung zwischen der Allylengruppe $CH_2 = CH.CH_2$ und einem Halogen-, Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatom besonders schwach im Vergleich zu der anderer Gruppen mit diesen Atomen ist. Die schwächende Wirkung der Doppelbindung auf die zweitfolgende einfache Bindung ist also eine ganz allgemeine Erscheinung.

Es ist somit experimentell bewiesen, dass in der Kette $\underset{1}{C} = \underset{2}{C}.\underset{3}{C}.\underset{4}{C}$ die Bindung zwischen 2, 3 verstärkt, die zwischen 3, 4 geschwächt ist. Ist $\underset{1}{C}$ nicht das erste Atom einer Kette, sondern liegt es, wie z. B. im Tetrahydrobenzol mitten zwischen anderen $C-C$-Bindungen, so finden wir den Wechsel von starken und schwachen Bindungen auf beiden Seiten der Doppelbildung, so dass, wie wir gesehen haben, eine glatte Spaltung an den beiden schwachen Stellen erfolgt. Man wird weiter sich vorstellen, dass dieser Wechsel in einem Kettenmolekül mit abnehmender Stärke sich durch die ganze Kette fortsetzt, so dass wir im 1-Hexylen: $\underset{1}{C} = \underset{2}{C}.\underset{3}{C}.\underset{4}{C}.\underset{5}{C}.\underset{6}{C}$ eine besonders schwache Bindung in 3, 4 und eine weniger schwache in 5, 6 haben. Die Ergebnisse der Spaltung von Hexahydrobenzol, das zum geringeren Teil in anscheinend 1-Hexylen gespalten wird, und dann Propylen liefert, und von n-Hexan, das ebenfalls Hexylen als Zwischenprodukt und als Hauptprodukt Propylen und dann Amylen — also Spaltung in 3, 4 und 5, 6 zeigt, entsprechen diesen Überlegungen.

Es ist auch die Möglichkeit vorhanden, dass die Doppelbindung nicht am Ende der Kette auftritt, also in 1, 2, sondern z. B. in 2, 3, alsdann haben wir, wie wir dies beim 2-Penten und bei der Hauptspaltung des Tetrahydrobenzols gesehen haben, mit der Bildung von Viererketten zu rechnen. Bei der Betrachtung der experimentellen Ergebnisse der Paraffinkrakungen ergab sich jedoch, dass häufig die-

[1]) HURD, The Pyrolysis of carbon compounds, S. 83. 1929. [2]) VON BRAUN, Lieb. Ann. **436**, 299. 1924.

jenige Spaltung bevorzugt wird, bei der Dreierketten gebildet werden. Wir werden also annehmen, dass in der Regel die Doppelbindung in 1, 2 auftritt. Der Erscheinung, dass die Endgruppe besonders angreifbar ist, werden wir im letzten Abschnitt wieder begegnen.

Wir fassen die Ergebnisse dieses Abschnittes kurz zusammen: Bei der Krakung von normalen acyclischen und cyclischen Paraffinen tritt in vielen Fällen zuerst eine Spaltung von $C—H$-Bindungen unter Bildung von Wasserstoff ein, die meist zwischen den beiden letzten Gruppen der Kette erfolgt. Hierdurch bilden sich Doppelbindungen, die einen orientierenden Einfluss auf die Spaltung ausüben. Es werden durch die Doppelbindung die benachbarten $C—C$-Bindungen verstärkt und die zunächst darauf folgenden geschwächt; es ist wahrscheinlich, dass sich dieser Wechsel mit abnehmender Intensität durch das ganze Molekül fortsetzt (Doppelbindungsregel). Man erkennt sofort die Analogie dieser Regel mit VORLÄNDERS „alternierender Polarität" bei substituierten aromatischen Verbindungen[1]).

Im Anschluss an die rein aliphatischen Kohlenwasserstoffe sei noch eine Klasse von aromatisch aliphatischen Kohlenwasserstoffen besprochen, die man von den Paraffinen durch Ersatz der Wasserstoffatome durch aromatische Reste ableiten kann: die Hexaphenyläthanreihe.

Die Kombination ⬡$—C.C$ gehört in die von uns betrachtete Atomgruppierung $C=C.C.C$, wie man ohne weiteres sieht. ZIEGLER hat gezeigt[2]), dass in der Triphenylmethylreihe eine Phenylgruppe durch einen Allylrest: $R_3C.C=C$ ersetzt werden kann, womit die Analogie mit den hier betrachteten Verhältnissen noch grösser wird: Es zeigt sich, dass für das Zustandekommen der eigenartigen Dissoziationserscheinungen in der Hexaphenylaethanreihe die an dem aliphatischen C-Atom stehende aliphatische und aromatische Doppelbindung gleichwertig sind.

Wir können den oben gefundenen Satz über den Einfluss der Doppelbindung auf die benachbarten einfachen $C—C$-Bindungen auf diese Gruppe anwenden und erhalten alsdann ein Resultat, das mit den Überlegungen übereinstimmt, die THIELE[3]) und WERNER[4]) schon vor langer Zeit angestellt haben: THIELE, als er auf den verfestigenden Einfluss der Phenylgruppe auf das benachbarte aliphatische Kohlen-

---

[1]) VORLÄNDER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 118. 1925. [2]) ZIEGLER, Lieb. Ann. **458**, 248. 1927. [3]) THIELE, Lieb. Ann. **319**, 134. 1901. [4]) WERNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1278. 1906.

stoffatom hinwies, und WERNER, als er den verschiedenen Affinitätswert derselben einfachen Bindung in den verschiedenen Molekülen betonte. Die Folgerungen, die später aus den Vorstellungen von THIELE und WERNER für die Dissoziationen in der Hexaphenylmethanreihe gezogen worden sind, hat HÜCKEL wohl nicht mit Unrecht kritisiert[1]). Die Anwendung der oben gefundenen Gesetzmässigkeit, die eine Weiterbildung der THIELEschen Vorstellungen bedeutet, ergibt jedoch Resultate, die mit den Beobachtungen vollkommen übereinstimmen.

Zunächst ergibt sich aus unserer Doppelbindungsregel ohne weiteres die stets beobachtete Festigkeit der Bindung zwischen einer Phenylgruppe und dem ersten *C*-Atom des aliphatischen Restes (Bindung 2, 3 in obigem Schema). Ebenso ergibt sich auch, dass, da die Bindung 3, 4 schwach ist, das Hexaphenyläthan an dieser Stelle dissoziiert. Dass das Tetraphenylmethan beständig ist, steht nicht in Widerspruch mit obigem Satz, denn in ihm ist ja die schwache 3, 4-Bindung gar nicht vorhanden. Im Dekaphenylbutan, das bekanntlich als solches nicht existenzfähig ist, sondern in Pentaphenyläthyl zerfällt, wie SCHLENK und MARK gezeigt haben[2]), würden an und für sich die drei *C—C*-Bindungen des Butanrestes annähernd gleich schwach sein.

Nun nimmt aber die Dissoziierbarkeit der paraffinischen Kette in der Hexaphenyläthangruppe mit wachsendem Molekulargewicht der an den aliphatischen *C*-Atomen hängenden Resten zu, wie sich besonders deutlich zeigt, wenn man im Hexaphenyläthan die Phenylreste stufenweise durch Diphenylreste ersetzt. Es ist daher ganz verständlich, dass bei annähernd gleich starken bzw. schwachen Bindungen in dem hypothetischen Dekaphenylbutan die Sprengung nicht in 1, 2, sondern in 2, 3 erfolgt, denn in diesem Falle entstehen zwei Pentaphenyläthylreste, im ersteren Falle aber würde neben Triphenylmethyl Heptaphenylpropyl entstehen, in dem die am Methankohlenstoff hängenden Reste noch wesentlich grösser sind als im Pentaphenyläthyl.

Die Folgerungen aus der Doppelbindungsregel stimmen also auch in der Klasse der Hexaphenyläthane durchaus mit den Erfahrungen überein.

---

[1]) HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Bd. II, S. 311, Leipzig 1931. [2]) SCHLENK und MARK, Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 2285. 1911.

II. Zuckerspaltung.

Die Spaltung der einfachen Zucker, insbesondere der Glucose in Substanzen mit 3 Kohlenstoffatomen im Molekül gehört zu den wichtigsten Reaktionen der lebenden Zelle. Im Blute erfolgt die Umwandlung der Glucose $C_6H_{12}O_6$ in Milchsäure $C_3H_6O_3$ durch die Leukocyten, die durch diesen Spaltprozess ihren Bedarf an Energie decken[1]), in den Carcinomen ist die Milchsäurebildung aus Blutzucker, wie WARBURG gezeigt hat[2]), ein ganz typischer Prozess und endlich liefert die oxydative Verbrennung der bei der Glucolyse entstandenen Milchsäure die Energie für die Muskelarbeit, wie MEYERHOF zeigte[3]). NEUBERG und seine Mitarbeiter fanden, dass bei der Vergärung der Hexosen primär stets Dreierketten entstehen und zwar zunächst Methylglyoxal[4]) gemäss der Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 = 2\,CH_3CO.CHO + 2\,H_2O. \qquad (7)$$

NEUBERG formuliert diese Spaltung bei der Glucose in der folgenden Weise, indem er zunächst Lösung der oxydischen Bindungen unter Bildung der freien Aldehydogruppe annimmt:

	Glucose	$-H_2O$	→
1.	CHO	$C.HO$	$C.HO$
2.	$HCOH$	$C.OH$	$C.OH$
3.	$HO.C.H$	$\Vert$ $C.H$	$\Vert$ CH_2
4.	$H.C.OH$	$H.C.OH$	+ $C.HO$
5.	$H.C.OH$	$H.C.OH$	$H.C.OH$
6.	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH

$-2H_2O$	→
$C.HO$	$C.HO$
$C.OH$	$C.OH$
$\Vert$ $C.H$	$\Vert$ CH_2
$H.C.OH$	+ $C.HO$
$C.OH$	$C.OH$
$\Vert$ CH_2	$\Vert$ CH_2

---

[1]) BAKKER, Klin. Wochenschr. **1927**, 252. [2]) WARBURG mit MINAMI, POSENER und NEGELEIN, Bioch. Z. **142**, 317 ff. 1923. **512**, 309. 1924. Klin. Wochenschr. **3/4**, 1924, 1925. [3]) FUERTH, Lehrbuch der physiologischen Chemie, Bd. II, S. 295. [4]) NEUBERG und KOBEL, Naturw. **1930**, 429.

Man sieht ohne weiteres, dass die im Spaltungsschema angenommene Doppelbindung in 2,3 mit der in Abschn. I abgeleiteten Gesetzmässigkeit nicht übereinstimmt. Eine Doppelbindung in 2,3 müsste zu einer Spaltung in 4,5 und nicht in 3,4 führen. Diese Erklärung kann daher nicht richtig sein.

Unter Berücksichtigung des in Abschn. I Ausgeführten erscheint folgende Formulierung am wahrscheinlichsten: Sowohl Glucose wie Fructose reagieren in der Enolform mit der Doppelbindung in 1,2; mit dieser einfachen Isomerisation ist bereits die Vorbedingung zur Spaltung gegeben: die Bindung in 3,4 ist geschwächt und bricht zuerst.

Dass die Zuckerspaltung so leicht und bei so niedriger Temperatur und mit so ausgezeichneter Ausbeute erfolgt, liegt offenbar daran, dass die Bildung der so wichtigen Doppelbindung in 1,2 so leicht und glatt durch einfache Isomerisation erfolgen kann, ferner aber darin, wie wir im nächsten Abschnitt zeigen werden, dass die an der Spaltstelle befindlichen *C*-Atome mit Hydroxylgruppen beschwert sind, die die Spaltung erleichtern.

Fischler und Boettner, die die Alkalispaltung von Pentosen untersucht haben[1]), erhielten bei der Spaltung von Arabinose ein Gemisch von Methylglyoxal und Glykolaldehyd. Sie nehmen an, dass als Zwischenprodukt

$$HOC.CH(OH).CH(OH).CH(ONa).CH_2OH$$

entsteht, welches dann in Glykolaldehyd und Glycerinaldehyd zerfällt; letzteres wird nach dieser Annahme über Dioxyaceton in Methylglyoxal verwandelt. Der Grund der Spaltung in 3,4 (in bezug auf die Aldehydogruppe) ist nicht einzusehen. Die richtige Erklärung wird zweifellos auch hier durch die Annahme der Enolisierung der Aldehydogruppe und darauffolgende Sprengung in 3, 4 gegeben.

Wir fassen das Ergebnis unserer Betrachtungen in der Zuckergruppe kurz zusammen: In der wässerigen Lösung eines einfachen Zuckers ist stets ein gewisser Anteil in der Aldehyd- bzw. Ketonform vorhanden (Oxycyclodesmotropie von Jacobson), von der wiederum ein Bruchteil in der Enolform vorliegt. Im Falle der Verwendung von Alkali als Katalysator für die Spaltung wird gleichzeitig auch die Enolisierung begünstigt, da Hydroxylionen diese Reaktion katalysieren. Liegt die Enolform vor, so ist die Bindung in 3,4 schwach, sie wird gesprengt, wenn irgendein Stoss kommt, der stark genug ist.

---

[1]) Fischler und Boettner, Z. physiol. Ch. 177, 264. 1928.

Eine Rekombination der Spaltprodukte wird durch Veränderung dieser: Abspaltung von Wasser und Wanderung eines Wasserstoffatoms verhindert.

III. Hydrierende Spaltung in der Reihe der Polyalkohole.
(Nach Versuchen von O. Grosskinsky.)

Die hydrierenden Spaltungen in der Reihe normaler Polyalkohole wurden unter vergleichbaren Bedingungen ausgeführt; es wurden zwei gleiche, ausgekupferte, liegende Drehbomben von 0·9 Liter Inhalt und 5 cm lichter Weite benutzt; die Heizung erfolgte von aussen und war elektrisch; die Temperaturbestimmung geschah im Innern der Bomben mit Hilfe eines Thermoelements. Die Hochdruckbomben wurden mit der gleichen Geschwindigkeit gedreht (60 Umdr. pro Minute).

Es wurde jeweils $^1/_2$ Mol des Polyalkohols, gelöst in Wasser, angewandt. Als Katalysator wurde ein *Co*—*Zn*—*Ba*-Kontakt verwandt, der durch Lösen von 100 g Kobaltnitrat, 100 g Zinknitrat und 2·9 g Bariumnitrat in 1 Liter Wasser, Fällen der Lösung mit verdünnter Bicarbonatlösung, Abnutschen, Verreiben mit 0·45 g Kaliumnitrat, Trocknen, Stückeln und Reduzieren bei 325° bis 350° mit Wasserstoff erhalten worden war. Der Druck bei der Hydrierung betrug 300 Atü. Als „Reaktionstemperatur" T_R wurde diejenige ermittelt, bei der bei Verwendung des obigen Katalysators etwa 90% in 15 Stunden umgesetzt wurden. Diese Temperatur T_R ist bei gleichem Kontakt abhängig von der Konstitution des betreffenden Polyalkohols und seiner Reinheit; eine vollständige Freiheit von störenden Verunreinigungen ist nicht zu erzielen, so dass die Werte für T_R nur Näherungswerte sind.

Die Resultate der Versuche sind in Tabelle 2 enthalten. In Spalte 6 bedeutet der Ausdruck Mol R/Mol A die Menge des betreffenden Reaktionsproduktes in Mol pro Mol Ausgangsmaterial. Die Zahlen sind Durchschnittswerte aus einem teilweise sehr grossen Versuchsmaterial. Verluste waren natürlich beim Aufarbeiten unvermeidlich, sie treffen in erster Linie die leicht siedenden Anteile. Das Methan wurde immer auf gasanalytischem Wege, die Monoalkohole durch Destillation, Bestimmung des spez. Gewichts, der wässerigen Lösung und Identifikation mit Hilfe des *p*-Nitrobenzoesäureesters bestimmt. Die Glykole wurden gleichfalls durch Siedepunktsbestimmung und ihren *p*-Nitrobenzoesäureester identifiziert.

Im folgenden sind die Schmelzpunkte und die Analysen der einzelnen Ester von *p*-Nitrobenzoesäure angegeben:

Methylalkohol	Smp. 96°.			
Äthylalkohol	„ 55°.			
Äthylenglykol	„ 142°.			
1-Propylalkohol	„ 109°.			
1·2-Propylenglykol	„ 122°.	$C_{17}H_{14}O_8N_2$.	Gef.	C 54·6, H 3·8, N 7·5.
			Ber.	C 54·6, H 3·8, N 7·5.
2-Oxybutan	„ 22°.			
2·3-Butylenglykol	„ 90°.			
1·2-Butylenglykol	„ 170°.	$C_{18}H_{16}O_8N_2$.	Gef.	C 56·0, H 4·2, N 7·2.
			Ber.	C 55·6, H 4·2, N 7·2.
Isobutylalkohol	„ 69°.			
Isobutylenglykol	„ 126°.	$C_{18}H_{16}O_8N_2$.	Gef.	C 56·1, H 4·34, N 7·2.
			Ber.	C 55·6, H 4·2, N 7·2.

Tabelle 2.

Vergleichende Hydrierungsversuche in der Reihe $C_nH_{2n+2}O_n$ und $C_nH_{2n+2}O_m$.

Nr.	Ausgangsmaterial $= A$	Zeit pro $^1/_2$ Mol	T_R in Grad	Polyalkohole $= R$	$\frac{\text{Mol } R}{\text{Mol } A}$	Monoalkohole $= R_1$	$\frac{\text{Mol } R_1}{\text{Mol } A}$	Methan $= R_M$: $\frac{\text{Mol } R_M}{\text{Mol } A}$	Methan $= R_M$: Proz. d. Theorie
1.	Äthylenglykol	15	250	—	—	Äthylalkohol	0·2	1·45	72·5
2.	Glycerin	15	205	1, 2-Propylenglykol	0·74	Sek. Propylalkohol	0·1	0·23	7·7
3.	Erythrit	24	210—215	1, 2-Propylenglykol	0·23	" "	0·14	0·52	12·9
				2, 3-Butylenglykol	0·29	Sek. Butylalkohol	0·17		
4.	1-Methylglycerin	15	205–210	2, 3-Butylenglykol 1, 2-Butylenglykol	} 0·72	" "	0·12	0·26	6·5
5.	Xylit	15	225	Äthylenglykol	0·99	Äthylalkohol	0·1	0·56	10·1
				1, 2-Propylenglykol	0·28	Sek. Propylalkohol	0·15		
6.	1-Methylerythrit	15	210—215	1, 2-Propylenglykol	0·78	" "	0·08	0·38	7·6
				Äthylenglykol	0·11	Äthylalkohol	0·29		
7.	1, 4-Dimethylerythrit	15	210—215	1, 2-Propylenglykol	0·85	Sek. Propylalkohol	0·25	0·12	2·0
				Höher siedende Glykole	0·24				
8.	Sorbit	15	220	1, 2-Propylenglykol	1·22	" "	0·21	0·34	6·8
				Äthylenglykol	0·06	Äthylalkohol	< 0·05		
				2, 3-Butylenglykol	0·08				
9.	Mannit	15	205	1, 2-Propylenglykol	1·10	Sek. Propylalkohol	0·54	0·46	7·7
				2, 3- (oder 1, 2?) Butylenglykol	0·08				
				Äthylenglykol	0·06				
10.	Dulcit	15	195	1, 2-Propylenglykol	1·28	" "	0·24	0·17	2·9
				Andere Glykole					
11.	Rhamnit	15	210—215	1, 2-Propylenglykol	1·24	" "	0·33	0·24	4·0
				2, 3-Butylenglykol	0·01				

Aus der Tabelle 2 ergibt sich, dass in den meisten Fällen die primären Hydroxylgruppen reduziert werden; Glycerin liefert 1, 2-Propylenglykol und Isopropylalkohol; Erythrit: 2, 3-Butylenglykol, 1, 2-Propylenglykol und Isopropylalkohol; 1-Methylglycerin liefert in der Hauptsache 2, 3-Butylenglykol, daneben in geringen Mengen 1, 2-Butylenglykol. Die Dreiergruppe ist unter den Reaktionsbedingungen sehr beständig: während der Äthylalkohol bei 210° reichlich und erst recht bei höherer Temperatur Methan liefert, ist der Isopropylalkohol selbst bei 250° noch beständig. Es wird somit bei dieser Körperklasse unter den gewählten Reaktionsbedingungen die endständige Hydroxylgruppe viel leichter reduziert als die sekundäre.

Was nun die Spaltung der Kohlenstoffkette anbetrifft, so fand Methanbildung in allen Fällen statt. Die gebildete Menge war jedoch nur in wenigen Fällen gross und überschritt meist nur bei höheren Temperaturen (250°) den Wert von 10% der Theorie. Bei den Hexiten, besonders bei dem am leichtesten spaltbaren Dulcit hat die Methanbildung vollends nur die Bedeutung einer geringfügigen Nebenreaktion.

Was die Spaltung der Kohlenstoffkette in hydroxylhaltige Reste angeht, so tritt eine solche beim Glycerin und 1, 2-Propylenglykol nicht ein; sie ist erst beträchtlich beim Erythrit, wo sie mit etwa 50% Ausbeute zum 1, 2-Propylenglykol führt, also zu einer Spaltung in 1, 2- bzw. 3, 4-Stellung neben einfacher Wegnahme der primären Hydroxylgruppen unter Erhaltung der Viererkette.

Der Xylit zeigt in der Hauptsache Spaltung in 3, 4: Isopropylalkohol und Äthylalkohol wurden annähernd in äquivalenten Mengen erhalten; doch wurde bei den Glykolen ein erheblicher Überschuss an Glykol gefunden; indes ist eine quantitative Trennung von Äthylen und Propylenglykol im kleinen Massstabe kaum möglich, so dass die Zahlen nur annähernd stimmen. Trotzdem sind die Unterschiede so gross, dass hier noch eine zweite Spaltungsart, an zwei verschiedenen Stellen oder eine Sekundärreaktion, die zur Bildung von einem Molekül Methan und zweier Moleküle Glykol führt, vorliegen muss.

Bei den Hexiten liegt die Sache besonders einfach: es findet in allen drei Fällen, beim Sorbit, Mannit, Dulcit fast ausschliesslich Spaltung in Dreierstücke statt unter Bildung von 1, 2-Propylenglykol bzw. Isopropylalkohol, daneben findet sich in geringer Menge Äthylenglykol bzw. Äthylalkohol und Butylenglykol, also Spaltung in 4, 5. Ganz gleich wie die Hexite verhält sich der 1-Methylpentit aus Rhamnose; es entsteht bei der Spaltung in besonders glatter Reaktion

1, 2-Propylenglykol. Auch der 1, 4-Dimethylerythrit liefert bei der Spaltung in der Hauptsache 1, 2-Propylenglykol. Es ist also zur Spaltung nicht notwendig, dass die endständigen Gruppen hydroxylhaltig sind; das Hexylenglykol wird bei der Hydrierung unter Druck bei 200° nicht gespalten, sondern lediglich zu Hexylalkohol reduziert; das deutet auf den spaltungsfördernden Einfluss der mittelständigen Hydroxylgruppen hin.

Wenn auch Art und Menge der Reaktionsprodukte bei den verschiedenen Hexiten fast die gleiche ist, so ist doch T_R bei den Stereomeren sehr verschieden: am leichtesten werden die symmetrischen Hexite Dulcit und Mannit, am schwersten der asymmetrische Sorbit gespalten; die entsprechenden Reaktionstemperaturen sind: 195, 205 und 220°.

Wenn wir die Spaltungsverhältnisse bei den n-Hexiten und n-Pentiten mit denen bei den Hexosen und Pentosen vergleichen, so sieht man ohne weiteres, dass das Spaltschema in beiden Fällen das gleiche ist; die Spaltung findet, wie bereits hervorgehoben, in beiden Klassen in der Hauptsache an der gleichen Stelle statt: in 3, 4 bei den Hexiten und Hexosen, in 2, 3 bzw. 3, 4 bei den Pentiten und Pentosen unter Bildung von Dreierketten; nur ein kleiner Teil der Hexite wird in 4, 5 gespalten unter Bildung von Viererketten. Dagegen ist die Spaltungstemperatur sehr verschieden: bei den einfachen Zuckern in der Nähe gewöhnlicher Temperatur, bei den Polyalkoholen bei etwa 200°. Das deutet darauf hin, dass die einfachen Zucker für die Spaltung bereits vorbereitet sind (Leichtigkeit der Enolisierung), dass aber die Polyalkohole erst in den für die Spaltung nötigen Zustand durch erhebliche Energiezufuhr versetzt werden müssen. Nun ist die Temperatur der Spaltung bei der letzteren Körperklasse (200°) gerade diejenige, bei der Hydrierungskatalysatoren anfangen, dehydrierend zu wirken. Wir nehmen also als erstes Stadium des Spaltungsprozesses eine Dehydrierung der in 1 oder 2 Stellung befindlichen Hydroxylgruppe an unter intermediärer Bildung einer Aldehyd- oder Ketongruppe, d. h. unter Bildung einer Aldose oder Ketose, die dann, wie besprochen, enolisiert und zum Bruche in 3, 4 befähigt wird.

1. $CH_2OH.CHOH.CHOH.CHOH.CHOH.CH_2OH$ → 3. $CH_2OH.CO.CHOH.CHOH.CHOH.C$…

2. ↓ $CHO.CHOH.CHOH.CHOH.CHOH.CH_2OH$

4. ↓ $CHOH{:}COH.CHOH.CHOH.CHOH.CH_2OH$ ↙ 5. ↓ $CHOH.COH{:}COH.CHOH.CHOH.C$…

Ein geringer Teil von 3 wird offenbar unter Bildung von 5 enolisiert und gibt alsdann Veranlassung zur Spaltung in 4, 5 unter Bildung von Verergruppen gemäss unserer Spaltungsregel.

Die Rekombination der Teilstücke wird in diesem Falle durch Hydrierung verhindert, der sich meist eine Reduktion von endständigen Hydroxylgruppen anschliesst, doch zeigt der Fall des 1,4-Dimethylerythrits, der glatt zu zwei Molekülen 1,2-Propylenglykol hydriert wird, dass eine solche hydrierende Spaltung nicht notwendigerweise mit der Reduktion von Hydroxylgruppen verknüpft ist.

Bei der hydrierenden Spaltung der Polyalkohole finden wir also wie bei der Krakung der Paraffine die Regel bestätigt, dass bei der Spaltung diejenige bevorzugt wird, die Dreierketten liefert, wie sich aus Tabelle 2 ergibt. Im Sinne unserer Doppelbindungsregel bedeutet das, dass das Auftreten der Doppelbindung in 1,2 besonders leicht erfolgt, da die Konfiguration $\underset{1}{C}=\underset{2}{C}.\underset{3}{C}.\underset{4}{C}$ zur Spaltung in 3, 4 führt. Dies zeigt sich bei den Hexiten, Pentiten und besonders beim Erythrit, der im Falle der Spaltung nur Propylenglykol (neben Methan) liefert; eine andere Spaltung kann hier nach der Doppelbindungsregel gar nicht eintreten, wenn der Spaltung die Bildung einer Enolgruppe vorausgeht.

Zusammenfassung.

Wir fassen das Ergebnis der Untersuchungen kurz zusammen:

1. Es zeigte sich, dass in der Klasse der normalen Paraffine, in denen die Kohlenstoffatome durch gleiche Kräfte zusammengehalten werden, die Ausbeuten an den einzelnen Spaltungsprodukten nicht mit denjenigen übereinstimmen, die sich aus dem Boltzmannschen Verteilungsprinzip ergeben, wenn man die Sprengung einer $C-C$-Bindung als den Primärprozess ansieht.

2. Wir nehmen daher an, dass in vielen Fällen die Abspaltung von Wasserstoff der Primärprozess ist; diese Annahme wird durch den experimentellen Befund bestätigt. Durch die Wasserstoffabspaltung tritt im Molekül eine Doppelbindung auf.

3. Für die Lage dieser Doppelbindung ist die Stelle 1,2 begünstigt.

4. Die Doppelbindung erhöht die Bindungsstärke der unmittelbar daneben liegenden $C-C$-Bindungen und vermindert die Bindungsstärke der darauf folgenden. Es ist möglich, dass sich dieser Wechsel mit abnehmender Intensität durch das ganze Molekül fortsetzt (Doppelbindungsregel). Es wird gezeigt, dass die Thielesche Theorie

über die Stärke der Bindung zwischen einem aliphatischen C-Atom und einem Phenylrest nur ein Sonderfall dieser allgemeinen Gesetzmässigkeit ist.

5. Die unter 3. und 4. gefundenen Gesetzmässigkeiten wurden auf die Spaltungen in der Hexaphenylmethanreihe, auf die Zuckerspaltung und die hydrierende Spaltung von Polyalkoholen angewandt und gezeigt, dass die Art und Menge der hierbei erhaltenen Produkte der Doppelbindungsregel entspricht; hierbei wird angenommen, dass der Spaltung eines einfachen Zuckers die Bildung einer Enolgruppe vorausgeht und dass die Polyalkohole zuerst zu Zuckern dehydriert werden, die dann die gleiche Enolisierung unter Bildung einer C—C-Gruppe eingehen.

Die in Abschn. III dieser Arbeit beschriebenen Experimente wurden im Hauptlaboratorium der I. G. Farbenindustrie A.-G. in Ludwigshafen am Rhein von Herrn Dr. Grosskinsky ausgeführt, dem ich für seine Mitarbeit bestens danke. Fertig gestellt wurde die Arbeit im California Institute of Technology in Pasadena; es ist mir eine besondere Freude, den Herren dieses Instituts, insbesondere Herrn Prof. Pauling, für zahlreiche Ratschläge und Literaturhinweise meinen besten Dank auszusprechen.

Zur Kinetik der Spaltung vielgliedriger Kettenmoleküle.

Von

Friedrich Klages.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Abteilung Hess.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 23. 1. 32.)

Im Anschluss an Untersuchungen von W. Kuhn und K. Freudenberg wird der Spaltungsverlauf vielgliedriger Kettenmoleküle für ein, gegenüber dem von diesen Autoren berechneten, wahrscheinlicheres Spaltungsschema berechnet. Die Ergebnisse werden mit denen von Kuhn und Freudenberg verglichen.

Einleitung.

Die von verschiedener Seite vertretene Vorstellung vom kettenförmigen Aufbau der organischen Kolloide hat auch zur theoretischen Behandlung der Kinetik der Spaltung vielgliedriger Kettenmoleküle angeregt. So hat kürzlich Werner Kuhn[1]) unter folgenden beiden Annahmen die für einen derartigen Vorgang bei Polysacchariden in Betracht kommenden kinetischen Gleichungen abgeleitet, und mit denen für die Spaltung eines zweigliedrigen Ringes zu erwartenden Gleichungen verglichen:

1. Alle Bindungen innerhalb einer Kette werden unabhängig voneinander mit der gleichen Reaktionskonstante (k_1) aufgespalten.

2. Alle Bindungen innerhalb einer Kette mit mehr als zwei Gliedern werden unabhängig voneinander mit der gleichen Reaktionskonstante (k_1) aufgespalten; die im Verlauf der Reaktion entstehenden Zweierstücke (bzw. Zweier- und Dreierstücke) hydrolysieren schneller (k_2; im Falle der Cellulose = Hydrolysenkonstante der Cellobiose).

Da ein derartiger Unterschied zwischen kurzen und langen Ketten wenig wahrscheinlich ist, stellen Freudenberg und Mitarbeiter[2]) trotz der gefundenen Übereinstimmung des nach 2. berechneten mit dem beobachteten Hydrolysenverlauf ein weiteres Zerfallsschema zur Diskussion[3]).

---

[1]) Werner Kuhn, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1503. 1930. [2]) K. Freudenberg, W. Kuhn, W. Dürr, F. Bolz und G. Steinbrunn, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1510. 1930. [3]) Loc. cit., S. 1528.

3. Innerhalb jeder Kette liegen verschiedenartige Bindungen vor, die gleichzeitig und unabhängig voneinander mit verschiedener Geschwindigkeit reagieren. Dabei werden folgende Sonderfälle hervorgehoben:

a) Beide Endbindungen der Kette reagieren schneller als die Mittelbindungen, und zwar mit einer mittleren Konstante

$$k_r \, (k_1 < k_r < k_2).$$

b) Es wird die zwischen der aldehydischen Glucosegruppe und der übrigen Kette liegende Endbindung (durch den Einfluß der Aldehydgruppe aktiviert) schneller hydrolisiert (k_2) als alle übrigen Bindungen.

Obgleich den Autoren nicht ausgeschlossen erscheint, daß den Annahmen 3a und 3b „eine gewisse Realität" zukommt, wird eine mathematische Behandlung dieser Fälle nicht versucht. Es wird vermutet, dass der nach Annahme 3 zu erwartende Spaltungsverlauf praktisch mit dem nach Annahme 2 abgeleiteten übereinstimmt. Bei der allgemeinen Bedeutung, die die Autoren ihren Ergebnissen zuschreiben[1]), erschien eine Nachprüfung dieser Auffassung, besonders für den Fall 3b, wünschenswert[2]).

Ableitung der allgemeinen Gleichung für Annahme 3b.

Besteht die angewandte Substanzmenge aus M-Ketten mit je $N+1$ Gliedern (also N-Bindungen), und bezeichnet man mit a den zu berechnenden Gesamtspaltungsgrad der angewandten Substanzmenge

$$\left(a = \frac{\text{Zahl aller gespaltenen Bindungen}}{M \cdot N}\right)$$

und mit a_i den Spaltungsgrad der beliebig gewählten i-ten[3]) Bindung (B_i) einer jeden Kette

$$\left(a_i = \frac{\text{Zahl der gespaltenen Bindungen } B_i}{M}\right),$$

so lässt sich für die Zeitabhängigkeit von a_i (sie sei mit $a_i(t)$ bezeichnet) eine allgemeine Gleichung auf folgendem Wege berechnen:

---

[1]) K. Freudenberg, Cellulosechemie **11**, 185. 1930. J. Soc. chem. Ind. **50**, 287. 1931. Forschungen und Fortschritte **7**, 304. 1931. Vortrag Hauptversammlung Papierchemiker und -ingenieure, referiert Papierfabrikant **29**, 811. 1931. [2]) Da keine gesicherten Grundlagen für die Abhängigkeit von k_r von der Kettenlänge vorliegen, ist auf die Ableitung einer Gleichung für das Schema 3a vorläufig verzichtet worden. [3]) Die Zählung soll mit der aktivierten Endbindung beginnen.

Es sei $\varphi_i(\tau)$ die Zahl[1]) der im Zeitpunkt τ $(0 < \tau < t)$ vorliegenden nichtaktivierten Bindungen B_i und $\psi_i(\tau)$ die Zahl der aktivierten Bindungen B_i, so folgt aus Annahme 3b die Gleichung:

$$d a_i(\tau) = k_1 \varphi_i(\tau) d\tau + k_2 \psi_i(\tau) d\tau, \tag{1}$$

die bei der Integration über τ von Null bis t $a_i(t)$ ergibt, und in der $k_1\varphi_i(\tau)d\tau$ bei der Integration sämtliche nach k_1 hydrolysierenden und $k_2\psi_i(\tau)d\tau$ sämtliche nach k_2 hydrolysierenden Bindungen B_i erfasst.

In diesen Gleichungen ist $\psi_i(\tau)$ nicht auswertbar. Zählt man dagegen zur Berechnung der nach k_2 hydrolysierenden Bindungen B_i, statt wie in $k_2\psi(\tau)d\tau$ die in jedem Zeitelement nach k_2 gespaltenen Bindungen B_i zu bestimmen, die Bindungen B_i, die im Zeitelement aktiviert werden (dx), und setzt von ihnen den gesamten in der Zeit $t-\tau$ hydrolisierenden Anteil (y) in Rechnung, so ist $y \cdot dx$ ein von t und τ abhängiger Differentialausdruck $(\chi_i(t,\tau)d\tau)$, der bei der Integration über τ von Null bis t in eine Funktion von t allein übergeht, die ebenfalls sämtliche nach k_2 zerfallenden Bindungen B_i erfasst, d. h. mit dem Ausdruck $\int_0^t k_2\psi_i(\tau)d\tau$ identisch ist. Es ist also:

$$a_i(t) = \int_0^t [k_1\varphi_i(\tau) + k_2\psi_i(\tau)]d\tau = \int_0^t [k_1\varphi_i(\tau) + \chi_i(t,\tau)]d\tau = \int_0^t \beta_i(t,\tau)d\tau.$$

Die Berechnung von $\beta_i(t,\tau)d\tau$ gestaltet sich relativ einfach. B_i wird stets dann aktiviert, wenn B_i an das reduzierende Ende der Kette rückt, d. h. wenn die Nachbarbindung B_{i-1}[2]) zerfällt. Hieraus folgt, dass $\varphi_i(\tau)$ gleich der Zahl der Moleküle ist, in denen weder B_i noch B_{i-1} gespalten sind. $\varphi_i(\tau)$ stellt also von dem Anteil der M ursprünglich vorliegenden Ketten mit noch intakter Bindung $B_{i-1}(=1-a_{i-1}(\tau))$ wiederum den Anteil dar, für den B_i noch nicht zerfallen ist, der, da B_i noch nicht aktiviert sein konnte, entsprechend dem monomolekularen Zerfall nach k_1 gleich $e^{-k_1\tau}$ ist. Man erhält also für $\varphi_i(\tau)$ den Ausdruck:

$$\varphi_i(\tau) = (1 - a_{i-1}(\tau)) \cdot e^{-k_1\tau}.$$

Andererseits ergibt sich aus einer einfachen Überlegung, dass sowohl für die in $k_1\varphi_i(\tau)d\tau$, als auch für die in dx erfassten Fälle nur solche Moleküle in Frage kommen, in denen B_i und B_{i-1} noch intakt sind, und dass sämtliche Fälle, in denen während des Zeitelements

[1]) „Zahl" bedeutet immer die auf $M = 1$ bezogene relative Anzahl. [2]) Vgl. Anm. 3, S. 358.

$d\tau$ in den $\varphi_i(\tau)$ angehörenden Molekülen B_i oder B_{i-1} zerfällt, durch $k_1\varphi_i(\tau)d\tau$ und dx erfasst werden. Es muss also gelten:

$$-d\varphi_i(\tau) = k_1\varphi_i(\tau)d\tau + dx = [k_1(1-a_{i-1}(\tau))\cdot e^{-k_1\tau} + a'_{i-1}(\tau)\cdot e^{-k_1\tau}]d\tau.$$

Wie man sich leicht überzeugen kann, ist in dem zweiten durch Differentation von $\varphi_i(\tau)$ gewonnenen Ausdruck der erste Summand gleich $k_1\varphi_i(\tau)d\tau$ und damit der zweite gleich dx. Durch Multiplikation von dx mit y, das sich aus dem monomolekularen Zerfall der aktivierten Bindungen nach k_2 zu $1-e^{-k_2\cdot(t-\tau)}$ ergibt, erhält man $\chi_i(t,\tau)d\tau$ und daraus für $\beta_i(t,\tau)d\tau$ den Ausdruck:

$$\beta_i(t,\tau)d\tau = e^{-k_1\tau}[k_1(1-a_{i-1}(\tau)) + a'_{i-1}(\tau)(1-e^{-k_2(t-\tau)})]d\tau,$$

aus dem schliesslich durch Integration für $a_i(t)$ folgende allgemeine Gleichung[1]) hervorgeht:

$$a_i(t) = \int_0^t e^{-k_1\tau}[k_1(1-a_{i-1}(\tau)) + a'_{i-1}(\tau)(1-e^{-k_2(t-\tau)})]d\tau. \quad (2)$$

Da der Spaltungsverlauf der aktivierten Endbindung ($i=1$) bekannt ist (monomolekular nach k_2; $a_1 = 1-e^{-k_2 t}$), kann man durch Einsetzen dieses Wertes für $a_{i-1}(\tau)$ und seiner Ableitung für $a'_{i-1}(\tau)$ in Gleichung (2) a_2 und auf demselben Wege nacheinander den Spaltungsverlauf sämtlicher Bindungen der Kette berechnen. Diese Rechnung führt zu folgender allgemeinen Gleichung für a_i:

$$1-a_i = \sum_{x=1}^{i} \frac{\binom{i-1}{x-1}\cdot A_x\cdot[-(k_2-k_1)]^{(i-x)}}{k_1^{(i-1)}\cdot(i-1)!}\cdot e^{-[k_2+(i-x)k_1]t}, \quad (3)$$

deren Gültigkeit durch den Schluss von N auf $N+1$ bewiesen werden kann. Die Konstanten A_x sind zunächst unbekannt und werden durch eine Beziehung gegenseitig festgelegt, die Gleichung (3) für $t=0$ liefert, und die die Berechnung von $A_i (= (A_x)_{x=i})$ aus den übrigen Werten $A_x[x=1$ bis $(i-1)]$ gestattet. Da A_1 bekannt ist, kann man auf diesem Wege durch schrittweise Vergrösserung von i nacheinander alle Konstanten A_i erhalten.

Geht man jetzt von den einzelnen Werten a_i zu dem zu berechnenden Gesamtspaltungsgrad der Kette a über, so ergibt sich für ihn, der Definition auf S. 358 entsprechend, folgende Doppelsumme:

---

[1]) $a_{i-1}(\tau)$ und $a'_{i-1}(\tau)$ sind Abkürzungen für die exakt zu bezeichnenden Ausdrücke: $(a_{i-1}t)_{t=\tau}$ und $\left(\frac{da_{i-1}(t)}{dt}\right)_{t=\tau}$.

$$1-a=\frac{1}{N}\cdot\sum_{i=1}^{N}(1-a_i)$$
$$=\frac{1}{N}\cdot\sum_{i=1}^{N}\sum_{x=1}^{i}\frac{\binom{i-1}{x-1}\cdot A_x\cdot[-(k_2-k_1)]^{(i-x)}}{k_1^{(i-1)}\cdot(i-1)!}\cdot e^{-[k_2+(i-x)k_1]t},$$

in der sich die Summanden so ordnen lassen, dass jeweils die *e*-Funktionen mit gleichen Exponenten zusammengefasst werden:

$$\left.\begin{aligned}1-a=\frac{1}{N}\cdot\sum_{x=1}^{N}\Bigg[&[-(k_2-k_1)]^{(N-x)}\cdot e^{-[k_2+(N-x)k_1]t}\\&\cdot\sum_{y=1}^{x}\frac{\binom{(N-1)-(x-y)}{y-1}A_y}{k_1^{[(N-1)-(x-y)]}\cdot[(N-1)-(x-y)]!}\Bigg].\end{aligned}\right\}\quad(4)$$

Gleichung (4) stellt die gesuchte allgemein gültige Gleichung für den Zerfall einer beliebig langen Kette dar und ist der ursprünglichen Doppelsumme gegenüber insofern wesentlich vereinfacht, als über die Variable nur einmal summiert wird, d. h. die zweite Summe lediglich eine Konstante darstellt. Ihre Auswertung ist aber für längere Ketten zu umständlich. Man kann in diesem Falle einige vereinfachende Annahmen machen, die zu einer mit beliebiger Genauigkeit auswertbaren Näherungsformel führen. Es lässt sich aus dem Vergleich von $\varphi_i(\tau)$ und $\varphi_{i+1}(\tau)$ zeigen, dass wenn $a_{i-1}>a_i$ ist, auch $a_i>a_{i+1}$ sein muss[1]), woraus folgt, dass die oben abgeleitete Reihe $a_1\ldots a_i\ldots a_N$ von oben gegen den Grenzwert a konvergiert. Infolgedessen kann man die Spaltungsgrade der höheren Bindungen einander gleichsetzen, und kommt, falls beispielsweise von $i=n$ ab $a_i-a_\infty<\varepsilon$ ist (ε sei die geforderte Genauigkeit des Näherungswertes) zu folgender für die Berechnung des Spaltungsverlaufs mittlerer Ketten anwendbaren Näherungsgleichung:

$$a\sim\frac{1}{N}[a_1+\cdots+a_{n-1}+(N-(n-1))a_n]=a_n+\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{n-1}(a_i-a_n).\quad(5)$$

Für sehr lange Ketten kann schliesslich der Einfluss der ersten n-Bindungen ganz vernachlässigt werden, und es wird:

$$a\sim a_n\sim a_\infty,\quad(6)$$

so dass Gleichung (2) für den Grenzfall übergeht in:

$$a(t)=a_\infty(t)=\int_0^t e^{-k_1\tau}[k_1(1-a(\tau))+a'(\tau)\cdot(1-e^{-k_2(t-\tau)})]d\tau.\quad(7)$$

[1]) Die Wiedergabe des ausführlichen Beweises würde hier zu weit führen.

Für die Anwendbarkeit der Gleichungen (5) und (6) ist die Kenntnis der maximalen Fehlergrenze $(a_n - a_\infty)$ erforderlich, die sich aus folgendem ergibt. In der oben abgeleiteten Reihe $a_1 \ldots a_i \ldots a_N$ konvergiert a_i von oben gegen den Grenzwert. Nimmt man dagegen für B_1 Zerfall ohne Aktivierung an (monomolekular nach k_1; $a_1 = 1 - e^{-k_1 t}$), lässt aber sonst Gleichung (2) gelten[1]), so erhält man eine zweite Reihe ($a_{1'} \ldots a_{i'} \ldots a_{N'}$ genannt), die aus demselben Grunde wie die erste Reihe gegen a konvergiert, jedoch von unten. Der Grenzwert wird also von beiden Seiten her eingeschlossen, und es ergibt sich als bester Näherungswert für a_∞ der Ausdruck $\frac{a_{n+1} + a_{n'}}{2}$, dessen maximale Fehlergrenze $\frac{a_{n+1} - a_{n'}}{2}$ beträgt.

Von den beiden Reihen $a_1 \ldots a_i$ und $a_{1'} \ldots a_{i'}$ wurden die Gleichungen für die Spezialfälle a_2 bis a_5 und $a_{2'}$ bis $a_{4'}$ berechnet und zahlenmässig ausgewertet. Von ihnen seien im folgenden diejenigen angeführt, die für die Diskussion der Polysaccharidhydrolyse von Bedeutung sind:

$$\left.\begin{aligned} 1 - a_5 = \frac{1}{k_1^4 \cdot 4!}\Big[&(k_2 - k_1)^4 \cdot e^{-(k_2+4k_1)t} - 4(k_2-k_1)^3 \cdot k_2 \cdot e^{-(k_2+3k_1)t} \\ &+ 6(k_2-k_1)^2 \cdot (k_2^2 + k_1^2) \cdot e^{-(k_2+2k_1)t} - 4(k_2-k_1)\big(3(k_2^3+k_1^3) - 2k_2(k_2^2-k_1^2) \\ &+ k_1^2(k_2-k_1)\big) \cdot e^{-(k_2+k_1)t} \\ &+ \big(12(k_2^4+k_1^4) - 11k_2^2(k_2^2-k_1^2) - 5k_1^2(k_2-k_1)^2 - 2k_1^3(k_2-k_1)\big) \cdot e^{-k_2 t}\Big]. \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

$$1 - a_{2'} = \frac{k_2 - k_1}{k_2 - 2k_1} \cdot e^{-2k_1 t} - \frac{k_1}{k_2 - 2k_1} \cdot e^{-k_2 t}. \quad (9)$$

$$1 - a_{3'} = \frac{k_2 - k_1}{k_2 - 2k_1}\left[e^{-(k_2+k_1)t} + (k_2 - k_1)\frac{e^{-3k_1 t} - e^{-k_2 t}}{k_2 - 3k_1}\right] - \frac{k_1}{k_2 - 2k_1} \cdot e^{-k_2 t}. \quad (10)$$

$$\left.\begin{aligned} 1 - a_{4'} = \frac{k_2 - k_1}{k_2 - 2k_1}\Big[&-\frac{(k_2-k_1)(k_2+2k_1)}{2k_1(k_2-4k_1)} \cdot e^{-k_2 t} \\ &+ \frac{(k_2-k_1)(k_2+2k_1) + (k_2+k_1)(k_2-4k_1)}{2k_1(k_2-4k_1)} \cdot e^{-(k_2+k_1)t} - \frac{k_2-k_1}{2k_1} \cdot e^{-(k_2+2k_1)t} \\ &+ \frac{(k_2-k_1)^2}{k_2-4k_1} \cdot e^{-k_1 t} \cdot \frac{e^{-3k_1 t} - e^{-k_2 t}}{k_2 - 3k_1}\Big] - \frac{k_1}{k_2 - 2k_1} \cdot e^{-k_2 t}. \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

Für die Werte $k_2 = n k_1$ ($n = 2$, 3 und 4) treten in den Gleichungen (9) bis (11) Glieder mit dem Nenner Null auf. Doch lassen sich die Koeffizienten stets so ordnen, wie es in Gleichung (10) und (11) für $k_2 - 3k_1$ geschehen ist, dass nur zwei Glieder mit dem jeweils Null werdenden Nenner entstehen, deren algebraische Summe gleich $\frac{0}{0}$ wird und (abgesehen von den Koeffizienten) folgendem Grenzwert zustrebt:

$$\lim_{k_2 \to n k_1} \frac{e^{-n k_1 t} - e^{-k_2 t}}{k_2 - n k_1} = t \cdot e^{-n k_1 t}. \quad (12)$$

---

[1]) Diesem Fall kommt z. B. Realität zu, wenn man den Zerfallsgrad der i-ten, $(i+1)$-ten usw. Bindung für die Moleküle berechnen will, in denen B_{i-1} noch nicht gespalten ist (vgl. auch S. 363).

Infolge der starken Annäherung der k-Werte für das unten herangezogene Beispiel der Hydrolyse von Cellulose an den Grenzfall $k_2 = 3k_1$ ist die Unsicherheit bei der direkten Berechnung des $\frac{0}{0}$ werdenden Gliedes relativ gross. Es wurde daher bei der numerischen Auswertung von Gleichung (10) und (11) ein dem Grenzwert (12) entsprechender Näherungswert $\left(t \cdot e^{-\frac{k_2 + n k_1}{2} t}\right)$ eingesetzt.

Anwendung des Verfahrens auf den Zerfall n-gliedriger Ringe.

Für die Ableitung des Spaltungsverlaufs eines n-gliedrigen Ringes gelten dieselben Überlegungen wie oben. B_i wird ebenfalls durch den Zerfall von B_{i-1} aktiviert. Es gelten daher die Gleichungen (1) und (2). Nur muss in diesem Falle in Gleichung (2) ein anderer Wert für $\alpha_{i-1}(\tau)$ eingesetzt werden, der sich aus folgender Überlegung ergibt.

Solange B_i noch intakt ist, kann die Bindung $B_{i-(n-1)}$ (identisch mit B_{i+1}) nur monomolekular nach k_1 zerfallen, da sie erst durch Aufspaltung von B_i aktiviert wird. Bis zum Zerfall von B_i also auch für den oben mit $\varphi_i(\tau)$ bezeichneten Anteil aller Moleküle hydrolysiert demnach $B_{i-(n-1)}$ nach $\alpha_{1'}$. Daraus folgt nach Gleichung (2), dass $B_{i-(n-2)}$ nach der nächsthöheren Näherung $\alpha_{2'}$ zerfällt, $B_{i-(n-3)}$ nach $\alpha_{3'}$ und schliesslich B_{i-1} nach $\alpha_{(n-1)'}$. Setzt man diesen Wert in Gleichung (2) für $\alpha_{i-1}(\tau)$ ein, so erhält man für die Hydrolyse von B_i den Wert $\alpha_{n'}$. Derselbe Wert $\alpha_{n'}$ ergibt sich für den Spaltungsgrad der übrigen $n-1$-Bindungen, so dass $\alpha = \frac{\sum_{i=1}^{n} \alpha_i}{n} = \frac{n}{n}\, \alpha_i = \alpha_{n'}$ wird. Die oben abgeleiteten unteren Näherungsformeln stellen also direkt den mathematischen Ausdruck für den Zerfall n-gliedriger Ringe nach dem angenommenen Schema dar. Wie zu erwarten ist, stimmt dementsprechend $\alpha_{2'}$ mit der von Kuhn auf anderem Wege abgeleiteten Zerfallsgleichung eines Biosans[1]) überein.

Die Ausbeute an Einzelspaltstücken lässt sich für das hier diskutierte Schema des Kettenzerfalls auf eine prinzipiell ähnliche Weise berechnen, wie sie Kuhn[2]) für das einfachste Schema des monomolekularen Zerfalls nach k_1 angibt. Bezeichnet man mit $W_{1 \cdot 2}$ die Wahrscheinlichkeit, dass in der Kette zwei Bindungen nebeneinander zerfallen sind, und mit $V_{1 \cdot 2}$ die Wahrscheinlichkeit, dass zwar B_{i-1}, nicht aber die aktivierte Bindung B_i zerfallen ist [für beide Ausdrücke lässt sich eine Formel analog Gleichung (1) aufstellen], dann ist die Glucoseausbeute $= W_{1 \cdot 2}$, und die Ausbeute an einem n-gliedrigen Spaltstück (z_n) gleich dem Produkt aus der Gliederzahl (n) und folgenden Wahrscheinlichkeiten: 1. $V_{1 \cdot 2}$, 2. dass die übrigen

---

[1]) Loc. cit., S. 1509, Gleichung (11b). [2]) Kuhn, loc. cit., S. 1504.

$n-2$ nicht aktivierbaren Bindungen des Spaltstückes nicht hydrolysieren $\left(=(e^{-k_1 t})^{n-2}\right)$, und 3., dass am anderen Ende des Bruchstückes eine nicht aktivierbare Bindung gespalten wird $(1-e^{-k_1 t})$, also:

$$z_n = n \cdot V_{1\cdot 2} \cdot (e^{-k_1 t})^{n-2} \cdot (1-e^{-k_1 t}). \tag{13}$$

Die Ausbeute an Glucose und Cellobiose kann man ausserdem noch etwas einfacher aus folgenden Differentialgleichungen ableiten, von denen die erste mit Gleichung (1) inhaltlich übereinstimmt und die zweite sich ebenfalls aus der Annahme (3b) für den Hydrolysenverlauf ergibt. Es sei α der Spaltungsgrad, β die Zahl der Glucose- und γ die Zahl der Cellobiosemoleküle, also $\alpha-\beta$ die Zahl der aktivierten Bindungen, $1-\alpha-(\alpha-\beta)$ die Zahl der nicht aktivierten Bindungen, und $\alpha-\beta-\gamma$ die Zahl der Spaltstücke, die ausser der aktivierten Endbindung auch eine nicht aktivierte Endbindung besitzen. Dann ist:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1\,(1-\alpha-(\alpha-\beta)) + k_2\,(\alpha-\beta), \tag{14}$$

$$\frac{d\beta}{dt} = 2\cdot k_2\cdot\gamma + (k_2+k_1)\,(\alpha-\beta-\gamma). \tag{15}$$

Da α und $\frac{d\alpha}{dt}$ bekannt sind, kann man aus (13) β und dann aus (14) γ berechnen. Die Entwicklung all dieser Möglichkeiten würde hier zu weit führen. Es soll später in einem anderen Zusammenhang darauf zurückgekommen werden.

Diskussion und Folgerungen.

Die Brauchbarkeit der abgeleiteten Gleichungen hängt von ihrer Konvergenz gegen α_∞ ab. Diese ist durch das Verhältnis $\frac{k_2}{k_1}$ bedingt und praktisch ausreichend, solange die Konstanten nicht allzu sehr voneinander abweichen. Für diesen Fall der raschen Konvergenz besteht der Nachteil, dass der Spaltungsverlauf auch kleiner Ringe praktisch mit dem einer langen Kette übereinstimmt, so dass Entscheidungen in bezug auf die Molekülgrösse nur bei stark differierenden k-Werten getroffen werden können.

In Kurve 1 bis 4 der Fig. 1 sind die den unteren Näherungen $\alpha_{1'}$ bis $\alpha_{4'}$, in Kurve 5 die der oberen Näherung α_5 entsprechenden Kurven für die Konstanten $k_1 = 0{\cdot}35\cdot 10^{-4}$ und $k_2 = 1{\cdot}07\cdot 10^{-4}$ wiedergegeben (vgl. Tabelle 1). Es geht daraus die rasche Konvergenz für dieses Konstantenverhältnis gegen den Wert α_∞ hervor, von dem $\frac{\alpha_{4'}+\alpha_5}{2}$ maximal um weniger als 0·2% abweicht. Auch die Übereinstimmung mit dem von FREUDENBERG bei der Hydrolyse von Cellulose bei 18° beobachteten Reaktionsverlauf[1]) ist gut. Die Abweichung beträgt maximal 1%, in den meisten Fällen nur 0·5% und weniger.

[1]) Wegen Raummangels beschränkt sich die Diskussion nur auf diesen einen Fall.

Tabelle 1.

min · 10³	$1-\alpha$[1]) beob.	$k_1 = 0{\cdot}35 \cdot 10^{-4}$ $1-\alpha_1'$	$1-\alpha_2'$	$1-\alpha_3'$	$1-\alpha_4'$	$1-\alpha_5$	Kuhn Gl. (10)	$k_1 = 0{\cdot}385$ $1-\alpha_2'$	$k_1 = 0{\cdot}40$ Kuhn[2]) Gl. (10)
2·61	0·900	0·913	0·906	0·905	**0·905**	**0·905**	0·912	0·897	0·899
5·25	0·800	0·832	0·808	0·805	**0·805**	**0·805**	0·824	0·792	0·802
7·93	0·700	0·758	0·712	0·706	**0·705**	**0·705**	0·737	0·691	0·705
10·88	0·600	0·683	0·613	0·601	**0·599**	**0·599**	0·643	0·587	0·603
14·1	0·500	0·611	0·516	0·497	**0·494**	**0·492**	0·545	0·487	0·500
17·4	0·400	0·544	0·429	0·403	**0·398**	**0·396**	0·454	0·399	0·409
21·6	0·300	0·469	0·336	0·302	**0·297**	**0·294**	0·351	0·306	0·304
27·1	0·200	0·387	0·240	0·204	**0·196**	**0·192**	0·244	0·213	0·202
36·4	0·100	0·280	0·133	0·099	**0·092**	**0·088**	0·124	0·112	0·095

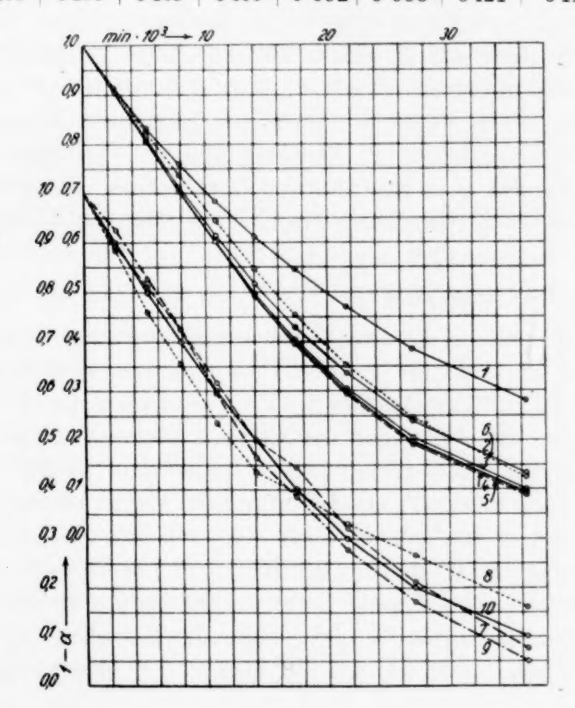


Fig. 1.

Aus dem Vergleich von Kurve 6 [Spaltungsverlauf nach Kuhn-Freudenberg[2])] und Kurve 4 (entsprechend Annahme 3b) geht hervor, dass der Spaltungsverlauf entgegen der Erwartung von

[1]) Den Angaben Freudenbergs entnommen. [2]) Kuhn und Freudenberg, loc. cit., Gleichung (10).

Freudenberg und Kuhn bei Verwendung gleicher Konstanten in beiden Fällen nicht identisch ist. Die maximale Abweichung beträgt 5·7%, also mehr als das Doppelte der von Freudenberg angegebenen Unterschiede zwischen Ketten- und Biosanzerfall. Dass sich beide Kurven auch bei Variation nur einer Reaktionskonstanten [k_1[1])] gut zur Deckung bringen lassen, ist an sich nicht vorauszusehen und zeigt erneut die Unsicherheit bei Versuchen, auf Grund derartiger kinetischer Messungen andere Zerfallsmöglichkeiten auszuschliessen.

Aber auch abgesehen hiervon ist es nicht möglich, auf Grund der von Freudenberg bestimmten Hydrolysengeschwindigkeit zwischen den beiden Extremfällen — grosse oder kleine Moleküle — zu entscheiden; denn 1. nehmen ringförmige Zuckeranhydride bereits von einer Gliederzahl $n=3$ ab einen mit der Kette praktisch übereinstimmenden Hydrolysenverlauf; 2. lässt sich auch für den Zerfall eines Biosans durch Variation von k_1 die berechnete Kurve mit der beobachteten weitgehend zur Deckung bringen. In Fig. 1 sind die Abweichungen der drei zur Diskussion stehenden Reaktionskurven [Kettenzerfall nach Gleichung (10) von Kuhn für $k_1=0{\cdot}40\cdot10^{-4}$ (Kurve 7), Biosanzerfall nach Gleichung (9) für $k_1=0{\cdot}385\cdot10^{-4}$ (Kurve 8) und Kettenzerfall nach $\frac{\alpha_{4'}+\alpha_5}{2}$ für $k_1=0{\cdot}35\cdot10^{-4}$ (Kurve 9)] von den beobachteten Werten (Kurve 10) in fünffacher Vergrösserung eingetragen. Man erkennt deutlich, dass auch die Abweichungen der Biosankurve nie grössere Beträge als 1·3% annehmen, nur das 1·5fache der maximalen Abweichungen der anderen Kurven. Diese geringen Unterschiede vom beobachteten Reaktionsverlauf dürften in allen drei Fällen noch innerhalb der Fehlergrenzen liegen, so dass, namentlich in Anbetracht der Tatsache, dass auch ein möglicher Einfluss des anfangs heterogenen Charakters der Reaktion[2]) berücksichtigt werden muss, der Zerfall eines Biosans nicht ausgeschlossen werden kann.

Zusammenfassend ergibt sich, dass eine Entscheidung zwischen grossen und kleinen Molekülen auf Grund der bisher vorliegenden

[1]) k_1 ist zunächst unbekannt und wird aus dem Hydrolysenverlauf der langen Kette berechnet. Man hat also bei der Prüfung eines Zerfallsschemas für k_1 freie Wahl, und es ist auch nicht nötig, sich für die Bestimmung von k_1, das sich aus dem gesamten Kurvenverlauf ergibt, nach Freudenberg auf die Zugrundelegung nur eines α-Wertes zu beschränken. k_2 dagegen wird unabhängig vom Zerfall der langen Kette aus dem Hydrolysenverlauf des Zweierstückes berechnet. Es ist also eindeutig bestimmt und darf nicht frei gewählt werden. [2]) K. Hess und C. Trogus, Z. physikal. Ch. (B) **15**, 157. 1931.

kinetischen Messungen nicht möglich ist. Insbesondere erscheint infolge der mangelnden direkten Bestimmbarkeit von k_1 und der geringen Verschiebung von α bei Annahme verschiedener Arten des Zerfalls der Cellulosemoleküle die ausschliessliche Bestimmung der Zeitabhängigkeit des Spaltungsgrades kaum geeignet, eine Entscheidung zwischen den umstrittenen Möglichkeiten der Cellulosekonstitution herbeizuführen.

Es werden Versuche unternommen, neben α auch die Ausbeute an einzelnen Spaltstücken in den verschiedenen Stadien der Hydrolyse zu ermitteln, um hierdurch zu einem klareren Bild der tatsächlichen Verhältnisse zu kommen.

Herrn Prof. Dr. Kurt Hess bin ich für wertvolle Hilfe bei der Zusammenstellung der vorliegenden Arbeit zu grossem Dank verpflichtet.

Bemerkung zur Kinetik der Spaltung mehrgliedriger Ketten.

Von

Werner Kuhn.

(Aus dem Physikal.-chem. Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

(Eingegangen am 1. 3. 32.)

Es wird zu den Ausführungen des Herrn KLAGES in der vorstehenden Arbeit Stellung genommen. Zunächst wird auf die Bedeutung hingewiesen, welche eine am festgelegten Gesamtbild anzubringende Korrektur haben kann und es wird betont, dass verschiedene derartige Annahmen, insofern sie qualitativ übereinstimmen, in ihrer Wirkung ununterscheidbar bleiben müssen.

Was die Durchführung der eigentlichen kinetischen Betrachtung betrifft, für den Fall, dass die dem einen Kettenende benachbarte Bindung mit einer Konstante k_2, alle übrigen Verknüpfungsstellen der Kette mit der Konstante k_1 reagieren, so wird gezeigt, dass das Problem auf ein System einfacher Differentialgleichungen zurückgeführt werden kann, deren exakte Lösung sofort angegeben werden kann. Es wird auch gezeigt, dass verschiedene Ausbeutefragen sich bei Benutzung der exakten Lösungen ohne Mühe beantworten lassen.

In der vorstehenden Mitteilung des Herrn KLAGES[1]) ist eine kinetische Betrachtung über den Verlauf des Abbaues mehrgliedriger Ketten durchgeführt worden unter Zugrundelegung einer speziellen Annahme, die in zwei früheren Arbeiten[2]) in qualitativer Weise neben anderen ähnlichen Annahmen diskutiert wurde. Bei der optischen, titrimetrischen und präparativen Verfolgung der hydrolytischen Spaltung von Polysacchariden (Cellulose und Stärke) hatte sich nämlich ergeben, dass die Erscheinungen sich mit Hilfe der Annahme langer Ketten mit gleichartig verknüpften Gliedern deuten lassen. Es wurde also angenommen, dass alle Bindungen gleich rasch aufspalten (Konstante k_1), dass nur die ganz kleinen Stücke eine merklich grössere Hydrolysengeschwindigkeit besitzen, die sich ja im Falle der Disaccharide (Cellobiose und Maltose) direkt messen lässt (Konstante k_2). Bei Cellulose war empirisch $k_2 \simeq 3k_1$ gefunden worden.

Die Annahme I, dass alle Bindungen, mit Ausnahme der Zweierstücke nach k_1, nur die der Disaccharide nach k_2 reagieren, ergab eine Kurve, die mit der beobachteten fast übereinstimmte, aber doch Abweichungen zeigte, die ausserhalb der Fehlergrenze lagen und die

---

[1]) Sie wurde mir in freundlicher Weise bereits im Manuskript zur Verfügung gestellt. [2]) W. KUHN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1503. 1931. K. FREUDENBERG, W. KUHN, W. DÜRR, F. BOLZ u. G. STEINBRUNN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1510. 1931.

darauf hinwiesen, dass ausser den Zweierstücken auch die übrigen Oligosaccharide etwas rascher als nach k_2 reagierten. Bereits die Annahme II, dass Zweier- und Dreierstücke nach k_2, die übrigen nach k_1 reagieren, ergab eine genügende Übereinstimmung mit der Erfahrung. In sinngemässer Weise wurde diese Übereinstimmung nicht als wörtliches Zutreffen der Annahme II gedeutet, sondern im Sinne eines kontinuierlichen Übergangs der Reaktionskonstante von k_2 beim Disaccharid zu k_1 beim Polysaccharid.

Wenn eine anzubringende Korrektur klein und in ihrem qualitativen Charakter erkannt ist, so wird es stets möglich sein, die speziellen Annahmen, die das weitere Näherungsglied veranlassen, in verschiedener Weise zu machen, und gerade bei der Kinetik mehrgliedriger Ketten, wo alle verschiedenen Kettenlängen vorkommen und wo für jede Kettengrösse und wieder innerhalb der gegebenen Kette für jede einzelne Verknüpfung a priori eine neue Reaktionskonstante zur Verfügung steht, ist für solche Annahmen ein weiter Spielraum gelassen. Wenn dabei das Argument der grösseren Reaktionsgeschwindigkeit der kleinen Bruchstücke nicht übertrieben wird, müssen qualitativ richtige Korrekturglieder entstehen, und wenn die Korrektur klein ist, wird sich keine Entscheidung herbeiführen lassen.

Eine spezielle Annahme nun, die wir neben die oben beschriebene Annahme II gestellt hatten, bestand darin, dass die der freien Aldehydgruppe, d. h. die dem vorderen Ende der Kette benachbarte Bindung nach k_2, alle übrigen Bindungen nach k_1 reagieren sollten. Die Konsequenzen dieser Annahme für den Reaktionsverlauf sind nun von Herrn KLAGES in der vorstehenden Mitteilung quantitativen Betrachtungen unterworfen worden und das Ergebnis zeigt tatsächlich, dass sich eine Entscheidung zwischen dieser Annahme und dem Schema II nicht fällen lässt. Trotzdem nun ein Hinweis auf den Grad der Richtigkeit dieser Annahme: „bevorzugte Spaltung von einem Ende der Kette her" zunächst wenigstens nicht gegeben werden kann, ist die Durchrechnung dieses Falles doch interessant und zu begrüssen, und zwar deshalb, weil die quantitative Bearbeitung Punkte zutage fördern könnte, durch welche Unterschiede und damit spätere experimentelle Entscheidungen zwischen den vorläufig gleichberechtigten Möglichkeiten hereingebracht werden.

Für solche Zwecke ist es allerdings wesentlich[1]), die exakten Ausdrücke für den Reaktionsverlauf in den verschiedenen Phasen

[1]) Wegen der Übersichtlichkeit der Ergebnisse, weniger wegen der numerischen Berechnungen, die allerdings auch bedeutend vereinfacht werden.

zu kennen. Ich möchte darum einige Bemerkungen anfügen, durch die gezeigt wird, dass sich die exakten Gesetze in einfacher Weise finden lassen. Das Ergebnis wird dadurch übersichtlicher und die komplizierten Näherungsbetrachtungen kommen in Wegfall. Auch weitere Fragen, wie die nach der Ausbeute an Bruchstücken verschiedener Art, werden sich auf Grund der exakten Lösung mühelos beantworten lassen.

Es erscheint durchaus zweckmässig, so wie es bei KLAGES geschehen ist, bei einer Kette mit $N+1$-Gliedern die N Verknüpfungsstellen vom einen Ende her mit 1, 2 ... i ... N zu numerieren, und wenn ursprünglich M derartige Ketten vorgelegt wurden, nach dem Spaltungsgrad der i-ten Bindung zu fragen. Zur Zeit t sind dann von den M ursprünglich vorhandenen i-ten Verknüpfungsstellen noch Z_i vorhanden, von denen Z_{i,k_1} mit der Geschwindigkeitskonstante k_1, Z_{i,k_2} mit der Konstante k_2 reagieren, so dass also

$$Z_i = Z_{i,k_1} + Z_{i,k_2}. \tag{1}$$

Es ist $\frac{Z_i}{M} = 1-\alpha_i$, α_i = Aufspaltungsgrad der i-ten Bindung; $\frac{Z_{i,k_1}}{M} = \varphi_i$, $\frac{Z_{i,k_2}}{M} = \psi_i$ in der Bezeichnung von KLAGES. Der für die Lösung wesentliche Schritt besteht in der Bemerkung, die von Herrn KLAGES angegeben wird, dass nämlich bei den (Z_{i,k_1}) Bindungen i, die nach k_1 reagieren, die Bindung $(i-1)$ noch ungespalten ist, dass also hier die i-te Bindung seit Beginn des Versuchs nur nach k_1 reagiert haben kann, woraus sofort folgt, dass

$$Z_{i,k_1} = Z_{i-1} e^{-k_1 t}, \tag{2}$$

was bei KLAGES dem Ausdruck

$$\varphi_i = (1-\alpha_i) e^{-k_1 t}$$

entspricht. Es ist nun leicht einzusehen, dass durch die Ansätze (1) und (2), ergänzt durch $Z_1 = M e^{-k_2 t}$ und durch die Anfangsbedingung $Z_i = M$ $(i = 1, 2, \ldots N)$ für $t=0$ der ganze Reaktionsverlauf vollständig festgelegt ist.

Aus (1) und (2) ergibt sich nämlich:

$$\frac{dZ_i}{dt} = \frac{dZ_{i,k_1}}{dt} + \frac{dZ_{i,k_2}}{dt} = -k_1 Z_{i,k_1} - k_2 Z_{i,k_2}$$

$$= -k_1 Z_{i-1} e^{-k_1 t} - k_2 (Z_i - Z_{i-1} e^{-k_1 t}) = (k_2 - k_1) Z_{i-1} e^{-k_1 t} - k_2 Z_i.$$

Mit $\frac{Z_i}{M} = 1-\alpha_i = y_i$ kommt also:

$$\frac{dy_i}{dt} = (k_2 - k_1) y_{i-1} - k_2 y_i \tag{3}$$

($i=2, 3, \ldots N$) mit den Anfangsbedingungen $y=1$ für $t=0$. Für y_1 gilt $y_1=e^{-k_2t}$. Als Lösung für das System von Differentialgleichungen findet sich der Reihe nach:

$$\left.\begin{aligned}
y_1 &= e^{-k_2t}.\\
y_2 &= e^{-k_2t}[1+\beta-\beta e^{-k_1t}]\\
y_3 &= e^{-k_2t}\left[1+\beta+\frac{\beta^2}{2!}-(1+\beta)\beta e^{-k_1t}+\frac{\beta^2}{2!}e^{-2k_1t}\right]\\
y_4 &= e^{-k_2t}\left[1+\beta+\frac{\beta^2}{2!}+\frac{\beta^3}{3!}-\left(1+\beta+\frac{\beta^2}{2!}\right)\beta e^{-k_1t}\right.\\
&\qquad\left.+(1+\beta)\frac{\beta^2}{2!}e^{-2k_1t}-\frac{\beta^3}{3!}e^{-3k_1t}\right]\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
y_i &= e^{-k_2t}\left[1+\beta+\frac{\beta^2}{2!}+\cdots+\frac{\beta^{(i-1)}}{(i-1)!}-\left(1+\beta+\frac{\beta^2}{2!}+\cdots\right.\right.\\
&\quad\left.+\frac{\beta^{(i-2)}}{(i-2)!}\right)\beta e^{-k_1t}+\cdots+(-1)^r\left(1+\beta+\frac{\beta^2}{2!}+\cdots\right.\\
&\quad\left.\left.+\frac{\beta^{(i-r-1)}}{(i-r-1)!}\right)\frac{\beta^r}{r!}e^{-rk_1t}+\cdots+(-1)^{i-1}\frac{\beta^{(i-1)}}{(i-1)!}e^{-(i-1)k_1t}\right],
\end{aligned}\right\}\quad(4)$$

wo $\beta=\frac{k_2-k_1}{k_1}$ gesetzt ist. Soviel ich sehen konnte, stimmt dieser Ausdruck mit dem von KLAGES in Formel (13) für $i=5$ angegebenen überein[1]).

Auf Grund der Formeln (4) bestimmt sich der mittlere Spaltungsgrad vermöge

$$\left.\begin{aligned}
1-a=\frac{\Sigma y_i}{N} &= e^{-k_2t}\left[1+\frac{N-1}{N}\beta+\frac{N-2}{N}\frac{\beta^2}{2!}+\frac{N-3}{N}\frac{\beta^3}{3!}+\cdots\right.\\
&\qquad\left.+\frac{1}{N}\frac{\beta^{(N-1)}}{(N-1)!}\right]\\
&-e^{-(k_2+k_1)t}\beta\left[\frac{N-1}{N}+\frac{N-2}{N}\beta+\frac{N-3}{N}\frac{\beta^2}{2!}+\cdots+\frac{1}{N}\frac{\beta^{(N-2)}}{(N-2)!}\right]\\
&+e^{-(k_2+2k_1)t}\cdot\frac{\beta^2}{2!}\left[\frac{N-2}{N}+\frac{N-3}{N}\beta+\frac{N-4}{N}\frac{\beta^2}{2!}+\cdots+\frac{1}{N}\frac{\beta^{(N-3)}}{(N-3)!}\right]\\
&-\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&+\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&+(-1)^{N-1}e^{-(k_2+\{N-1\}k_1)t}\cdot\frac{\beta^{(N-1)}}{N!},
\end{aligned}\right\}\quad(5)$$

was für den Fall grosser Kettenlänge übergeht in:

$$1-a=e^{\beta}e^{-k_2t}\left[1-\beta e^{-k_1t}+\frac{\beta^2}{2!}e^{-2k_1t}-\frac{\beta^3}{3!}e^{-3k_1t}+\cdots\right]. \quad (6)$$

---

[1]) Ein Versehen in der ersten Fassung ist inzwischen korrigiert worden.

Hier kann die eckige Klammer nochmals zusammengezogen werden:

$$\left[1 - \beta e^{-k_1 t} + \frac{1}{2!}(\beta e^{-k_1 t})^2 - \frac{1}{3!}(\beta e^{-k_1 t})^3 + \cdots\right] = e^{-\beta e^{-k_1 t}},$$

so dass (6) übergeht in:

$$1 - a = e^{-k_2 t} e^{\beta(1 - e^{-k_1 t})}. \tag{6a}$$

In denselben Ausdruck geht auch y_i über, sobald N und i genügend gross gewählt sind, also:

$$y_i = 1 - a_i = e^{-k_2 t} e^{\beta(1 - e^{-k_1 t})}. \tag{7}$$

Der letztere Ausdruck gestattet, sofort eine Frage zu beantworten, die in der vorstehenden Arbeit als schwieriger bezeichnet wurde, nämlich die Frage nach der Anzahl der einzelnen Bruchstücke, die in den verschiedenen Stadien der hydrolytischen Spaltung zu finden sind. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass z. B. die i-te Bindung als Bindung in einem Zweierstück vorliegt, ist z. B. gleich $\frac{1}{M} Z_{i,k_2}$ mal der Wahrscheinlichkeit dafür, dass die $i+1$-te Bindung gespalten vorliegt, welch letztere Wahrscheinlichkeit gleich $(1 - e^{-k_1 t})$ ist, weil diese Bindung nur nach k_1 reagiert haben konnte. Man hat also die Anzahl von i-ten Bindungen, die als Zweierstücke vorliegen, gleich

$$Z_{i,\text{Biose}} = Z_{i,k_2}(1 - e^{-k_1 t}) = (1 - e^{-k_1 t})(Z_i - Z_{i-1} e^{-k_1 t}),$$

also für grosses i:

$$Z_{i,\text{Biose}} = M e^{-k_2 t} \cdot (1 - e^{-k_1 t})^2 e^{\beta(1 - e^{-k_1 t})}. \tag{8}$$

Durch Summierung über i von 1 bis N erhält man die Gesamtausbeute an Biosemolekülen. Durch Multiplikation mit 2 erhält man daraus die Anzahl von Bausteinen, die in Form von Biosemolekülen vorliegen und durch Division dieser Anzahl mit $N \cdot M$ die Ausbeute an Biose, gemessen an der maximal denkbaren Ausbeute, also:

$$\varphi_{\text{Biose}} = 2 e^{-k_2 t}(1 - e^{-k_1 t})^2 e^{\beta(1 - e^{-k_1 t})}. \tag{9}$$

Für Triose würde in analoger Weise kommen:

$$\varphi_{\text{Triose}} = 3 e^{-k_2 t}(1 - e^{-k_1 t})^2 e^{-k_1 t} e^{\beta(1 - e^{-k_1 t})} \tag{10}$$

und für die Monose:

$$\varphi_{\text{Monose}} = 1 - e^{-k_2 t}(2 - e^{-k_1 t}) e^{\beta(1 - e^{-k_1 t})}. \tag{11}$$

Die Anzahl von Molekülen, die während des Abbaues das Stadium, z. B. der Biose durchlaufen, ergibt sich auf Grund von (9),

wenn man bedenkt, dass die Anzahl von Biosemolekülen, die pro Zeiteinheit zerfallen, gleich $k_2 Z_{\text{Biose}}$ ist, also gleich

$$N \cdot M \cdot k_2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \varphi_{\text{Biose}} = \frac{d Z^{-}_{\text{Biose}}}{dt},$$

während die Gesamtänderung gleich dem Zuwachs $\frac{d Z^{+}_{\text{Biose}}}{dt}$ minus dem Abgang $\frac{d Z^{-}_{\text{Biose}}}{dt}$ gleich $\frac{d Z_{\text{Biose}}}{dt}$ ist, welch letzteres aus (9) sofort zu entnehmen ist.

Man hat also:

$$\begin{aligned}\frac{d Z^{+}_{\text{Biose}}}{dt} &= \frac{d Z_{\text{Biose}}}{dt} - k_2 Z_{\text{Biose}} \\ &= N M e^{\beta} e^{-k_2 t} \frac{d}{dt} \left\{ (1 - e^{-k_1 t})^2 \left[1 - \beta e^{-k_1 t} + \frac{\beta^2}{2!} e^{-2 k_1 t} - + \cdots \right] \right\},\end{aligned}$$

eine Grösse, die somit als Funktion der Zeit gegeben ist. Durch Integration über t von 0 bis ∞ findet man die Gesamtzahl von Biosemolekülen, die während des Hydrolyseverlaufs gebildet wurden und durch Multiplikation mit 2 und Division mit $N \cdot M$ die Ausbeute an Biose, die man erhalten würde, wenn jede einmal gebildete Biose dem Reaktionsgemisch sofort entzogen würde. Man erhält hierfür den Ausdruck:

$$\Phi_{\text{Biose}} = 2 e^{\beta} \sum_{n=1}^{\infty}{}' (-1)^{n+1} \frac{1}{n+1+\beta} \frac{\beta^{(n-2)}}{(n-1)!} (\beta^2 + 2 n \beta + n^2 - n). \quad (12)$$

Wenn für β der bei der Cellulose gültige Zahlenwert etwa 2 eingesetzt wird, so wird $\Phi_{\text{Biose}} \simeq 57\,\%$, gegenüber $\Phi_{\text{Biose}} = 67\,\%$, bei Zugrundelegung der Annahme, dass sämtliche Bindungen innerhalb eines einzelnen Bruchstücks mit identischer Konstante reagieren.

Was den Vergleich mit der Erfahrung betrifft, soll auf eine Arbeit von K. Freudenberg und W. Kuhn[1]) verwiesen werden; ebenso soll eine Diskussion des Spaltungsverlaufs ringförmiger Verbindungen hier unterlassen werden, indem das Notwendige hierüber ebenfalls in der eben genannten Arbeit ausgeführt ist.

Wie eingangs ausgeführt, bestätigt sich die früher von uns aussprochene Erwartung, dass eine Entscheidung über die Überlegenheit der einen oder andern Spezialannahme über die Reaktionskonstante der Oligosaccharide auf Grund eines Vergleichs mit der Erfahrung zur Zeit nicht getroffen werden kann.

---

[1]) K. Freudenberg und W. Kuhn, Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 484. 1932.

Nachtrag zu der Arbeit von G. V. SCHULZ „Das Solvatationsgleichgewicht in kolloiden Lösungen“[1].

Von

Günter Viktor Schulz.

(Eingegangen am 1. 3. 32.)

Herr WO. OSTWALD machte mich darauf aufmerksam, dass der mittlere Abschnitt (S. 238) meiner Arbeit in dieser Zeitschrift[1]) so aufgefasst werden könnte, als ob ich Herrn WO. OSTWALD die Ansicht zuschriebe, dass freibewegliche Kolloidteilchen auf die Wand einer Zelle, in der sie sich befinden, einen Quellungsdruck ausüben könnten. Diese Absicht hat mir völlig ferngelegen, und ich bedaure es sehr, dass diese Stelle zu obigem Missverständnis geführt hat. Was ich zum Ausdruck bringen wollte, war die Auffassung, dass eine Additivität von osmotischem und Quellungsdruck mir zu Widersprüchen zur kinetischen Theorie zu führen scheint.

---

[1]) Z. physikal. Ch. (A) **158**, 237. 1932.

Über Osmose und Solvatation disperser Systeme.

Von

Wo. Ostwald.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 3. 32.)

Es wird eine erstmalige kurze Übersicht gegeben über eine grössere, auf über 20 Jahre sich erstreckende Reihe von Untersuchungen des Verfassers und Mitarbeiter zu obigem Thema. Der in der Zelle gemessene osmotische Druck setzt sich zusammen aus VAN 'T HOFFschem Druck (lineare Konzentrationsfunktion) und dem Solvatations- und Quellungsdruck. Für letzteren gilt eine parabolische Abhängigkeit von der Art der bekannten Adsorptionsfunktion. Die Gleichung $P = c\frac{RT}{M} + kc^n$ gilt rechnerisch ungewöhnlich gut sowohl für konzentrierte molekulardisperse Systeme (Messungen von MORSE, BERKELEY, HARTLEY) als auch für Hydro- und Organosole (isoelektrische Gelatine, Hämoglobin, Nitrocellulose, Kautschuk usw.), als auch in reduzierter Form für die Quellung von Gelen (POSNJAK, FREUNDLICH). Der Exponent ist meist ~ 2. Ausser einer phänomenologischen Deutung werden für die Gleichung zwei kinetische Ableitungen nach W. HALLER gegeben. Es wird ferner gezeigt, dass sie auch thermodynamisch abgeleitet werden kann. Es wird auf die Rolle des zusätzlichen Solvatationsdruckes zur Erklärung anomal grosser Diffusionsgeschwindigkeiten (Kongorot, Benzopurpurin, Hämoglobin usw.) hingewiesen.

1. Obschon lange bekannt, findet man in der Literatur nur selten die Tatsache beachtet oder gar hervorgehoben[1]), dass die Abweichungen des experimentellen Gasdruckes und des in der Zelle gemessenen osmotischen Druckes von der linearen Konzentrationsfunktion gerade im entgegengesetzten Sinne verlaufen. Bei höheren Konzentrationen ist der Gasdruck kleiner, der osmotische Druck dagegen grösser als der Linearität entspricht, wie Fig. 1 halbschematisch an der Hand der Zahlen von AMAGAT (für CO_2), NATTERER (für H_2) und MORSE, BERKELEY und HARTLEY (für Rohrzucker) zeigt. Analoge entgegengesetzte Variationen zeigen spezifischer Gasdruck $\left[pv = f\left(\frac{1}{v}\right)\right]$ und spezifischer osmotischer Druck $\left[\frac{p}{c} = \varphi(c)\right]$.

[1]) Z. B. bei J. J. VAN LAAR, Z. physikal. Ch. **15**, 457. 1894. **18**, 245. 1895. **19**, 318 usw. Siehe besonders die Zusammenfassung: Vorträge über das thermodynamische Potential, Braunschweig 1906. Ferner in neuerer Zeit H. KROEPELIN, der in seinen vor kurzem veröffentlichten Betrachtungen über die Thermodynamik lyophiler Systeme (Koll. Z. **53**, 86. 1930) ebenfalls an diese Tatsache wieder erinnert.

Phänomenologisch kann man den Sachverhalt auch so kennzeichnen: In Gasen wie in Lösungen bestehen **sowohl** Anziehungs- **als auch** Abstossungskräfte zwischen den vorhandenen Teilchen, und es ist eine der Aufgaben der Zustandsgleichungen, auch eine quantitative Verteilungsfunktion dieser zweierlei Kräfte bei variierender Dichte bzw. Konzentration zu finden. Es ist dabei zu beachten, dass wir bei (idealen) Gasen einerlei Teilchen, bei Lösungen als Gemische mindestens zweierlei Teilchen vor uns haben. Das ergibt im ersten Falle

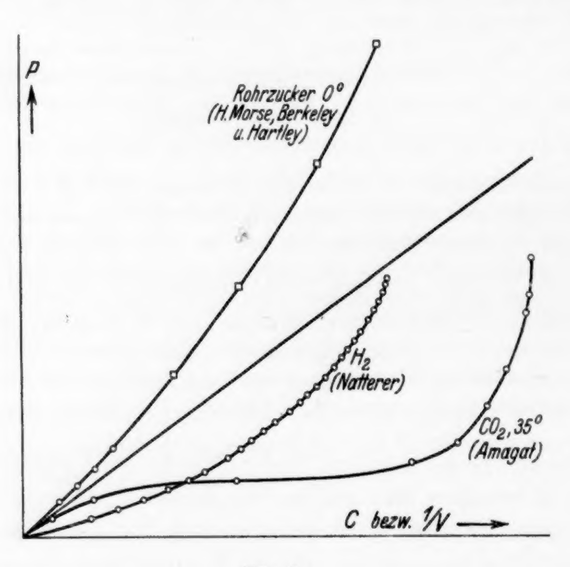


Fig. 1.

nur zweierlei Kräfte ($a \rightarrow \leftarrow a$, $a \leftarrow \rightarrow a$), im letzteren dagegen von vornherein **sechs**: $a \rightarrow \leftarrow a$, $a \leftarrow \rightarrow a$, $b \rightarrow \leftarrow b$, $b \leftarrow \rightarrow b$, $a \rightarrow \leftarrow b$, $a \leftarrow \rightarrow b$. Experimentell findet man trotzdem, wie Fig. 1 zeigt, ein einfacheres Verhalten bei Lösungen als bei Gasen (mit der bekannten Ausnahme von H_2). Verknüpfen wir Drucksteigerungen über die Linearität hinaus mit dem Hervortreten von Abstossungskräften, so zeigt der osmotische Druck eine ständige **Zunahme** dieser Abstossungskräfte mit steigender Konzentration, während wir bei Gasen die bekannte, durch VAN DER WAALS' Gleichung qualitativ beschriebene verwickelte Funktion von Molekularbewegung und Anziehungskräften haben.

Auch vom Standpunkt des thermodynamischen Potentials lässt sich dieser grundsätzliche Unterschied sehr schön zeigen. Nach J. J. VAN LAAR (loc. cit.) gilt für den Gasdruck die Funktion[1]):

$$P = \frac{RT}{v_0} c \left(1 - \frac{\gamma}{v_0} c\right),$$

für den osmotischen Druck die Funktion:

$$\pi = \frac{RT}{v_0} c \left(1 + \frac{1}{2} c\right).$$

Die Formel für den Gasdruck enthält bei Ausmultiplikation ein subtraktives, bei gewöhnlichen Temperaturen stets positives Glied, die Formel für den osmotischen Druck umgekehrt ein additives Glied. Der Unterschied äussert sich nicht nur in der verschiedenen Form der zweiten Glieder, sondern sogar im Vorzeichen derselben. Will man also die Abweichung des osmotischen Druckes durch eine erweiterte Formel etwa nach der VAN DER WAALSschen Art berechnen, so muss man den Druck im entgegengesetzten Sinne als beim Gasdruck korrigieren.

Von den mancherlei „Disharmonien" zwischen Gasdruck und osmotischem Druck erscheint die voranstehende besonders wichtig.

2. Bei der direkt gemessenen Osmose kolloider Lösungen finden wir experimentelle Beispiele für alle drei theoretischen Möglichkeiten[2]): Konstanz von $\frac{p}{c}$ bei variierendem c, Abfall von $\frac{p}{c}$ im selben Sinne wie beim Gasdruck (bei kleinerer Dichte) und schliesslich Zunahme von $\frac{p}{c}$ mit c, wie beim osmotischen Druck molekulardisperser Lösungen. Zuweilen kann ein und dasselbe Mischsystem, wie z. B. SÖRENSENS „Eisulfat", je nach dem Mischungsverhältnis von Kolloid und Elektrolyt, alle drei genannten Funktionen zeigen[3]). Immerhin heben sich deutlich heraus die Osmosen einfacher gebauter Sole, also z. B. der Organosole, isoelektrischer Sole und ähnlicher Systeme, in denen Membrangleichgewichte, Änderungen der Teilchenzahl bei variierender Konzentration usw. zurücktreten. In diesen einfacheren Fällen ist der Sinn der Abweichung von der Linearität der gleiche wie bei molekulardispersen Lösungen. Der spezifische osmotische Druck steigt zuweilen äusserst stark mit steigender Konzentration.

---

[1]) J. J. VAN LAAR, Vorträge usw., loc. cit., S. 28. v_0 = Molvolumen des Lösungsmittels, c = Molenbruch, $\gamma = \frac{a}{RT} - b$. [2]) WO. OSTWALD, Grundriss, 2. Aufl., S. 300. 1911. [3]) Koll. Z. **49**, 188. 1929.

Letztere Sole sind gekennzeichnet auch durch andere Eigenschaften, für deren Gesamtheit J. PERRIN 1905 den Ausdruck „Hydrophylie" gab, ein Wort, an dessen Stelle der Verfasser 1912 den etwas weniger anthropomorphen Ausdruck „Solvatation" vorschlug[1]). Diese spezifische Fähigkeit zur Flüssigkeitsbindung erscheint in kolloiden Systemen noch viel ausgesprochener als etwa bei Salzen. Sie äussert sich unter anderem in der grossen Viscosität stark verdünnter Sole, in der Fähigkeit zur Gelbildung zuweilen bei Konzentrationen von weniger als 0·1 Gewichtsproz., in der Stabilität solcher Systeme gegenüber Neutralsalz- oder Alkoholfällung usw., vor allem aber in der Erscheinung der Quellung. Der Begriff der kolloiden Solvatation ist erheblich weiter als der Begriff der stöchiometrischen Hydratation, wie schon J. M. VAN BEMMELEN im Jahre 1888 ausführte. Der Begriff macht keinerlei Voraussetzungen über die Kräfte, die zu dieser exzessiven Flüssigkeitsbindung führen, und setzt nur voraus, dass eine Konzentrationsabhängigkeit insofern besteht, als diese Solvathüllen nur in verdünnten Solen voll ausgebildet sind, in konzentrierten aber kleiner werden. Die Intensität der Bindung nimmt ab vom Mittelpunkt des Teilchens nach irgendeiner steilen Abstandsfunktion, z. B. einer höheren Potenz. Die absoluten Durchmesser der „Lyosphären" oder „Attraktionssphären" sind erheblich grösser als einfache Moleküldimensionen. J. M. VAN BEMMELEN nannte diese Teilchen mit derartig gebundenem Wasser „Adsorptionshydrate". Der Verfasser hat im Jahre 1911 diesen Gedanken aufgenommen und zu zeigen versucht, dass solche Solvate auch in konzentrierten molekulardispersen Systemen bestehen[2]), und dieselben quantitativen Kennzeichen, z. B. eine parabolische Konzentrationsfunktion, einen kleinen negativen Temperaturkoeffizienten, annähernde Konstanz des Exponentenwertes, Anomalie der Konzentrationsfunktion bei extremen Bedingungen usw. besitzen, wie wir sie bei anderen Adsorptionskomplexen kennen. Es war ein Schritt in gleicher Richtung, als FREUNDLICH und POSNJAK 1912 fanden[3]), dass der Quellungsdruck konzentrierter Gele ebenfalls nach einer parabolischen Funktion mit der Konzentration zunimmt.

3. Die Osmose einfacherer lyophiler Kolloide zeigt ausser der genannten, dem Verhalten molekulardisperser Systeme gleichartigen

[1]) Koll. Z. **11**, 230. 1912. [2]) Wo. OSTWALD, Koll. Z. **9**, 189. 1911. Dieser Gedanke ist später in ähnlicher Form auch von G. v. GEORGIEVICS und A. REYCHLER entwickelt worden. [3]) H. FREUNDLICH und G. POSNJAK, Kollch. Beih. **3**, 417. 1912.

Anomalie, noch andere Eigentümlichkeiten. Im Jahre 1905[1]) wies der Verfasser darauf hin, dass sehr verschiedenartige kolloidchemische Variable (Quellung, Viscosität, Stabilität usw.) von Elektrolyten, speziell Säuren und Basen, gemäss einer ganz gleichartigen Konzentrationsfunktion beeinflusst werden, die unter der Bezeichnung „Flügelkurve" jetzt allgemein bekannt und in Fig. 2 schematisch dargestellt ist. 1911 konnte der Verfasser aber zeigen[2]), dass auch der osmotische Druck, z. B. von Gelatinesolen (R. S. LILLIE), dieselbe Flügelkurve bei variierender $[H^{\cdot}]$ zeigt wie die Quellung von Gelatineplatten (nach eigenen Messungen). Dies zeigte die enge Verwandtschaft zwischen Solosmose und Gelquellung, die damals[3]) auch schon nachdrücklichst hervorgehoben und diskutiert wurde. Im besonderen wurde hervorgehoben, dass man auch in Solen nicht nur den üblichen VAN 'T HOFFschen Druck, eine Funktion der Teilchenzahl, als wirksam anzusehen hat, sondern auch eine der Quellung analoge spezifische Wasserbindung der einzelnen Teilchen: Solquellung[4]). Von diesem Gesichtspunkt aus lag es nahe, die quantitativen Ergebnisse der Quellungsmessungen zu benutzen auch zu einer rechnerischen Darstellung der Konzentrationsanomalie der Osmose lyophiler Sole, was dann in einer Reihe weiterer Arbeiten geschehen ist[5]).

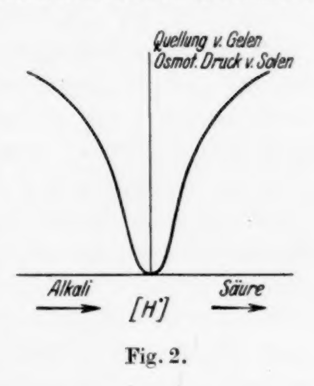


Fig. 2.

4. Die bisherigen Ergebnisse lassen sich kurz folgendermassen darstellen: In Fig. 3 ist schematisch ein (natürlich grobes) Bild von den phänomenologischen Vorstellungen gegeben, von denen der Verfasser ausging. Bei A haben wir ein sehr verdünntes Sol mit praktisch gesättigten Lyosphären. Bei steigender Konzentration ($B \rightarrow D$), bewirkt z. B. durch Zusammendrücken mit einem semipermeablen Stempel, Verdampfen usw., nähern sich die Teilchen bis zur Berührung der

---

[1]) WO. OSTWALD, Pflügers Arch. **108**, 586. 1905. **111**, 581. 1906. Neuere Autoren, welchen die ältere Literatur unbekannt ist, schreiben obige Erkenntnis meist J. LOEB zu, der sie etwa 12 Jahre später wiederentdeckte. [2]) Grundriss, 2. Aufl., S. 305ff. 1911. [3]) Loc. cit., S. 315ff. [4]) Dieser Gedanke wurde weiter ausgeführt Koll. Z. **23**, 68. 1918. [5]) WO. OSTWALD und K. MÜNDLER, Koll. Z. **24**, 7. 1919. WO. OSTWALD, Koll. Z. **49**, 60. 1929. W. HALLER, Koll. Z. **49**, 74. 1929. **56**, 257. 1931. WO. OSTWALD und A. QUAST, Koll. Z. **51**, 361. 1930.

Lyosphären. Wie in Gasen nehmen wir an, dass zwischen Micellen sowohl abstossende als auch anziehende Kräfte vorhanden sind; bei genauer Betrachtung sogar die sechs oben erwähnten verschiedenen Kräfte. Die anziehenden Kräfte der Micellen aufeinander sind nach

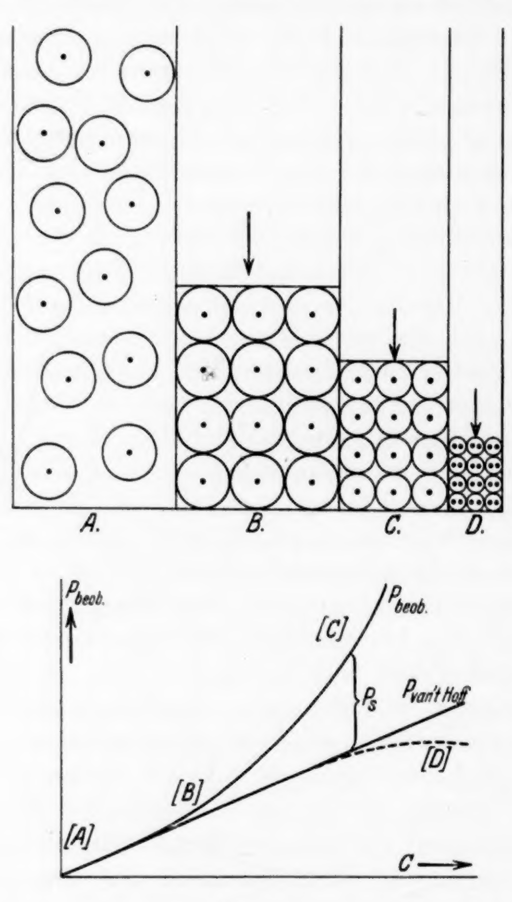


Fig. 3.

der bekannten Theorie von v. Smoluchowski wirksam erst bei sehr grosser Annäherung. Wir nehmen an, dass bei quellbaren Solen, also bei Interspersion des Quellungsmittels zwischen den Teilchen, die Abstossungskräfte im Vordergrund stehen, ganz so wie es uns ein Gefäss voll quellender Erbsen, aber auch das Verhalten von quellendem Gelatinepulver makroskopisch zeigt. Diese Auffassung steht nicht

im Widerspruch zu dem Vorhandensein von „Strukturen" in Solen von gegebener Konzentration. Diese Strukturen werden in der Regel von anderen Kräften als den allgemeinen[1]) Solvatationskräften hervorgerufen, die wir hier betrachten, und die Abstossungskräfte bei der Solquellung überwiegen trotz des Vorhandenseins strukturbildender Attraktionskräfte. Bei Quellung — im Sinne der Figur also bei einer Änderung von rechts nach links — werden diese Attraktionskräfte überwunden bis zur freien Dispergierung der maximal solvatisierten Strukturelemente. Ein festes Gel kann für vorliegende Betrachtung verglichen werden mit einem Erbsenhaufen, dessen Kugeln durch elastische Fäden miteinander verknüpft sind.

Nach aussen, z. B. gegenüber dem halbdurchlässigen Stempel, werden wir als „Osmose" die Summe zweier Effekte finden: Erstens den von Teilchengrösse, Teilchenbeschaffenheit usw. unabhängigen VAN 'T HOFFschen osmotischen Druck. Dieser besteht bekanntlich sogar in festen Systemen („feste Lösungen"), entsprechend der Tatsache der Diffusion und der daraus folgenden Möglichkeit von Konzentrationsdifferenzen in festen Systemen. Die Diffusion, speziell in Gallerten hinein, ist wohlbekannt und übrigens Voraussetzung der Quellbarkeit. Die eventuell verringerte Diffusionsgeschwindigkeit ist für das Gleichgewicht belanglos. Wir werden bis in hohe Konzentrationen diesen VAN 'T HOFFschen Druck annehmen können. Nur bei engster Lagerung der Teilchen führen z. B. die v. SMOLUCHOWSKIschen Attraktionskräfte (Schema *D*) zu einer Vereinigung von Teilchen und damit zu einer Verringerung der osmotisch massgebenden Teilchenkonzentration.

Zu diesem VAN 'T HOFFschen Druck addiert sich ein Quellungs- oder Solvatationsdruck von dem Punkt *B* ab, bei dem die gesättigten Lyosphären sich zu berühren und abzustossen beginnen. Nicht frei bewegliche Einzelteilchen, sondern erst die Summe sich gegenseitig behindernder solvatisierter Teilchen ergibt den additiven Quellungsdruck[2]). Eine solche intermicellare „sterische Hinderung" wird bei lyophilen Kolloiden schon in relativ kleinen Gewichtskonzentrationen eintreten, wie Viscosität, Gelbildung, Thixotropie usw. nahelegen.

---

[1]) Ein Sonderfall ist die lokalisierte Solvatation nach H. G. BUNGENBERG DE JONG (Z. physikal. Ch. **130**, 205. 1927. Kollch. Beih. **29**, 454. 1929), die relativ leicht zur Strukturbildung führen kann. [2]) Vgl. indessen die später besprochenen Anschauungen von H. HULSHOF.

Nehmen wir für diese Solquellung die bekannte parabolische Adsorptionsgleichung an, deren Bestehen schon für die Solvatation in molekulardispersen Systemen vom Verfasser 1911 gefolgert, deren Gültigkeit für die Quellung von Gelen 1912 von FREUNDLICH und POSNJAK experimentell gezeigt wurde, so ergibt sich für den Gesamtdruck die Beziehung:

$$P = P_{\text{van 't Hoff}} + P_s = \frac{RT}{M} c + k \cdot c^n. \tag{1}$$

Der Exponent n bewegt sich bei der rechnerischen Prüfung meist in der Nähe[1]) von 2, während k stets eine positive Zahl ist, sonst aber je nach dem System variiert.

5. Die Diskussion der Formel zeigt unter anderem, dass bei grossem Molekulargewicht, also in kolloiden Systemen, das erste Glied klein wird gegenüber dem zweiten; der Quellungsdruck ist zu einem grösseren Anteil am Gesamtdruck beteiligt als der VAN 'T HOFFsche Druck. Umgekehrt tritt bei sehr kleinen Konzentrationen die Rolle des zweiten Gliedes zurück (c^2), und man kann durch eine Limesrechnung das Molekulargewicht aus osmotischen Messungen erhalten[2]). Es ist:

$$\lim \left[\frac{P}{c}\right]_{c=0} = \frac{RT}{M},$$

wobei sich der Limeswert graphisch als Ordinatenabschnitt der Funktion $\left(\frac{P}{c}, c\right)$ ergibt. Die so erhaltenen Molekulargewichte bzw. „Micellargewichte" stimmen überein mit den auf anderen Wegen für Sole erhaltenen.

6. Die Gleichung wurde rechnerisch geprüft an allen Versuchsreihen über direkt gemessene osmotische Drucke kolloider Systeme, die der Verfasser in der Literatur bis 1930 hat finden können, und die experimentell genau genug für eine Berechnung waren. Die Gleichung wurde ferner geprüft an den bekannten Rohrzuckerversuchen von H. N. MORSE, Lord BERKELEY und HARTLEY, und an den Versuchen über konzentrierte Lösungen von $Ca_2Fe(CN)_6$ der letzteren Autoren. Aus 30 bis 40 Tabellen seien nur die folgenden 5 als Beispiele gegeben.

Es sind nicht viele Gleichungen für disperse Systeme bekannt, die in einem so liberalen Konzentrationsbereich (im Falle der Zucker

[1]) Näheres hierüber Abschn. 8 und 10. [2]) Loc. cit. Koll. Z. **49**, 62, 80. 1929. **56**, 263. 1931.

1. Nitrocellulose in Aceton (J. Duclaux). 20°.

C g/100 cm³ Aceton	P cm H_2O, beob.	P ber.
0·116	0·62	0·74
0·366	2·56	2·67
0·838	8·0	7·5
1·90	25·4	24·0
4·75	105	107
7·02	210	215
11·4	502	523
15·5	963	934

$k = 3·5$; $n = 2·00$; $\lim \left[\frac{RT}{M}\right]_{c=0}$[1] $= 0·0058$; $M = 41400$.

2. Kautschuk in Benzol (Caspari); frisch. 25°.

C g/100 cm³ Benzol	P Atm.,[1] beob.	P ber.
1·02	0·0036	0·0037
1·50	66	66
2·15	117	119
3·01	214	209
3·72	307	303
5·55	592	617

$k = 0·00172$; $n = 1·98$; $\lim \left[\frac{RT}{M}\right]_{c=0} = 0·0019$; $M = 129000$.

Derselbe, teilweise depolymerisiert. 25°.

C g/100 cm³ Benzol	P Atm., beob.	P ber.
1·05	0·0036	0·0036
2·22	88	88
2·78	116	117
3·49	158	158
4·66	235	235

$k = 0·00049$; $n = 1·96$; $\lim \left[\frac{RT}{M}\right]_{c=0} = 0·0029$; $M = 84000$.

3. Gelatine, isoelektrisch (M. Kunitz). 50°.

C g/100 cm³ H_2O	P mm Hg, beob.	P ber.
1·25	4	3·8
2·8	11	10
4·4	20	19
6·3	31	32
9·2	59	59
11·2	83	83
12·7	107	103

$k = 0·269$; $n = 2·18$; $\lim \left[\frac{RT}{M}\right]_{c=0} = 0·00362$; $M = 73200$.

4. Hämoglobin (G. S. Adair). 0°.

C g/100 cm³ H_2O	P mm Hg, beob.	P ber.
0·68	1·9	1·8
2·25	6·2	6·1
2·96	8·5	8·2
3·68	11·1	10·3
5·18	14·6	15·1
8·48	27·7	26·9
8·61	28·2	27·4
10·8	38·2	36·3
13·1	47·5	46·8
17·4	64·6	69·6
22·5	99·2	102·3
23·1	100·4	106·7
23·4	105·2	108·8
29·0	146·5	154·0
30·5	169·5	167·6
35·0	228	212
36·6	248	230
45·6	352	343

$k = 0·0302$; $n = 2·33$; $\lim \left[\frac{RT}{M}\right]_{c=0} = 0·035$; $M = 63000$.

[1]) In Atm. 100 cm³/g.

5. Rohrzucker (H. N. Morse); bis 1 Mol/1000 g H_2O. 0°.

C Mol/1000 g H_2O	P Atm., beob.	P ber.
0·1	2·4	2·4
0·2	4·8	4·6
0·3	7·2	7·0
0·4	9·4	9·4
0·5	11·85	11·85
0·6	14·25	14·33
0·7	16·8	16·8
0·8	19·3	19·4
0·9	22·1	22·0
1·0	24·9	24·6

$k = 9·79$ $n = 1·80$.

Derselbe (Lord Berkeley und Hartley)[1]; bis zur Sättigung (etwa 4·155 Mol/Liter H_2O). 0°.

C Mol/1000 cm³ H_2O	P Atm., beob.	P ber.
0·594	13·95	13·97
1·082	26·8	26·5
1·670	44·0	43·1
2·393	67·5	66·2
3·302	100·8	100·3
4·155	133·7	137·4

$k = 5·98$ $n = 1·90$.

bis zur Sättigung) und in einem derartigen Druckbereich (bei Rohrzucker bis 133·7 Atm. = über 100 m *Hg*!) eine so genaue rechnerische Darstellung der Experimente gestatten. Schon als Rechenformel verdiente die Gleichung besonderes Interesse[2]). Da sie nicht nur die Osmose kolloider, sondern auch molekulardisperser Systeme umfasst, andererseits aber auch die Quellung fester Gele, so hat sie der Verfasser „allgemeinere Solvatationsgleichung" genannt.

7. Bei dem engen Zusammenhang zwischen osmotischem Druck und Diffusion liegt es nahe, den vom Verfasser postulierten Solvatationsdruck auch bei der Diffusion stark solvatisierbarer Systeme als einen Zusatzdruck anzunehmen, der zu einer anomalen Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit führen würde. Tatsächlich finden sich unter den zahlreichen Diffusionsanomalien[3]) molekulardisperser und besonders kolloider Systeme eine ganze Reihe Fälle von „überschnellen" Diffusionen, z. B. bei der Diffusion von Farbstoffen wie Kongorot,

[1]) Dass die mit verschiedenen experimentellen Methoden angestellten Messungen von Morse und Berkeley und Hartley nicht genau übereinstimmen, sondern systematische Abweichungen voneinander zeigen, hat schon A. Findlay hervorgehoben (Der osmotische Druck, S. 29ff., Dresden 1914). [2]) Auch von H. Kroepelin (loc. cit.) und H. Mark (Koll. Z. **53**, 39. 1930) wird die „überraschend gute" rechnerische Leistungsfähigkeit der Formel hervorgehoben, trotzdem beide Autoren über ihre theoretische Bedeutung noch im Zweifel sind. [3]) Solche Anomalien hat der Verfasser seit Jahren gesammelt (vgl. Grundriss, 2. Aufl., S. 270ff. 1911. Koll. Z. **51**, 361. 1930). Eigene Messungen mit Quast (Koll. Z. **48**, 83, 156. 1929. **51**, 273. 1930). Weitere schöne Fälle von Diffusionsanomalien finden sich in den Arbeiten Svedbergs und seiner Schüler über Resultate mit der Ultrazentrifuge.

Benzopurpurin, ferner Hämoglobin usw. Im übrigen ist der Gedanke der Diffusionsbeschleunigung durch zunehmende Solvatation im Diffusionsfeld über 20 Jahre alt[1]).

8. Der Verfasser ist niemals im Zweifel darüber gewesen, dass die in Fig. 2 schematisch gegebenen theoretischen Grundvorstellungen für den Aufbau der Solvatationsgleichung nur eine grobe Veranschaulichung der inneren Vorgänge darstellen, die sich bei der Osmose disperser solvatisierbarer Systeme abspielen. Zwar würden im Hinblick auf die rechnerische Leistungsfähigkeit der Gleichung besonders gut die bekannten Worte VAN 'T HOFFS[2]) passen, wobei nur an Stelle von „osmotischem Druck" das Wort „Zusatzdruck" und an Stelle von „Gasdruck" das Wort „Quellungs- oder Solvatationsdruck" zu setzen wäre: „Wiederum haben wir die im Grunde zwecklose Frage: was übt den osmotischen Druck (Zusatzdruck) aus? Wirklich, wie schon betont, ich kümmere mich nur um dessen Grösse; da er sich dem Gasdruck (Quellungsdruck) gleich gezeigt hat, ist man geneigt, an einen ähnlichen Mechanismus wie bei Gasen (Gelen) zu denken. Wen dies aber auf falsche Wege führt, der lasse den Gedanken an Mechanismus einfach fort." Indessen sind wohl alle Fachgenossen inzwischen zu der Überzeugung gelangt, dass die Frage nach dem inneren Mechanismus wohl einen „Zweck" hat, und dass ihre Klarstellung einen Fortschritt in jeder Hinsicht darstellen würde.

In diesem Sinne sind nun von dem Mitarbeiter des Verfassers, W. HALLER[3]), zwei Vorstösse auf kinetischer Basis gemacht worden. Durch thermodynamische Betrachtungen kommt HALLER[4]) zu dem Schluss, dass die Quellungsflüssigkeit auf zweierlei Weisen von dem Kolloid aufgenommen wird. Eine verhältnismässig geringe Menge nimmt das Kolloid am Anfang der Quellung durch molekulare Anziehungskräfte auf (Adsorptionssolvatation, exotherm). Im weiteren Verlauf der Quellung wird die Flüssigkeit nur noch rein sterisch, als Einschluss zwischen die locker gelagerten Hauptvalenzketten des Kolloids eingelagert (Immobilisierung). Die treibende Kraft der Quellung ist in diesem Falle nicht mehr die exotherme Anziehung zwischen Kolloid und Flüssigkeit, sondern das thermische Expansionsbestreben der in pulsierender BROWNscher Bewegung befindlichen Hauptvalenzketten des Kolloids. In stark „solvatisierten"

[1]) WO. OSTWALD, Grundriss, 2. Aufl., S. 272. 1911. [2]) VAN 'T HOFF, Z. physikal. Ch. **9**, 485. 1892. [3]) W. HALLER, loc. cit. 1929 und 1931. [4]) W. HALLER, Koll. Z. **56**, 257. 1931.

Lösungen der lyophilen Kolloide dominiert — volumenmässig — die Immobilisierung stark über die Adsorptionssolvatation.

Molekulartheoretisch unterscheidet sich eine derartige Lösung stark „solvatisierter" Makromoleküle insofern von einem einfachen Gas, als es sich nicht um starre (eine wesentliche Voraussetzung der VAN DER WAALSschen Theorie), sondern um stark gequollene und deshalb leicht deformierbare Teilchen handelt. Diese Besonderheit berücksichtigt W. HALLER durch Berechnung der Wahrscheinlichkeit, dass zwei Teilchen entgegen dem Expansionsbestreben der Immobilisierung so zusammengepresst werden, dass ihre Mittelpunkte in dem kleinen Abstand $2x$ voneinander stehen. Ist ihre Kompressionsenergie $u=f(x)$, so ist die Wahrscheinlichkeit des Abstands $2x$:

$$\left(\frac{du}{dv}\right)_{2x} = \frac{u}{v} e^{-\frac{u}{kT}}$$

und die Energie aller Teilchen im Abstand $2x$ ist dann:

$$u \cdot \left(\frac{u}{v}\right) e^{-\frac{u}{kT}}.$$

Durch Integration über alle möglichen Abstände ergibt sich schliesslich für die Kompressionsenergie eines Systems von n Teilchen

$$A = \frac{n^2}{v} \int_0^\infty u\, e^{-\frac{u}{kT}} dv$$

und daraus der Kompressionsdruck

$$P = \left(\frac{n}{v}\right)^2 \int_0^\infty \cdots .$$

Dieser von der Quellung der Teilchen herrührende Kompressionsdruck addiert sich zu dem von der Translation herrührenden VAN 'T HOFFschen Druck, so dass sich für den gesamten osmotisch messbaren Druck des Systems (nach Einführung der Konzentration $c' = \mathrm{g/cm^3}$ Lösungsmittel) ergibt:

$$P = c' \frac{RT}{M} + c'^2 \text{ const.}$$

Molekulartheoretisch lässt sich die HALLERsche Gleichung auch folgendermassen begründen[1]). Der osmotische Druck entspricht der Summe aller Impulse, welche in der Zeiteinheit an die Einheitsfläche der semipermeablen Wand abgegeben werden. In Systemen mit starren Teilchen rühren alle diese Impulse von direkt auf die Wand

[1]) W. HALLER, Koll. Z. 49, 74. 1929.

auftreffenden Teilchen her; ihre Anzahl ist proportional der Konzentration, und der osmotische Druck ergibt sich in bekannter Weise zu $P = c' \frac{RT}{M}$. In Systemen mit deformierbaren Teilchen kommen zu den direkten Impulsen noch solche hinzu, welche auf an der Wand befindliche Teilchen auftreffen und von diesen — unter Deformation — auf die Wand übertragen werden. Es lässt sich zeigen, dass die Wahrscheinlichkeit solcher Übertragungen mit steigender Deformierbarkeit zunimmt und ferner proportional dem Quadrat der Teilchenkonzentration ist. Den zusätzlichen Impulsen entspricht ein Zusatzdruck, so dass für den gesamten osmotischen Druck sich wieder wie oben ergibt:

$$P = c' \frac{RT}{M} + c'^2 \text{ const.}$$

Für die Anwendbarkeit dieser HALLERschen Gleichung ist Voraussetzung, dass der Exponent des zweiten Gliedes $= 2$ ist. In der Tat hat schon 1919 (loc. cit.) der Verfasser gefunden, dass z. B. für alle MORSEschen Messungen bei allen Temperaturen, besonders bei der Definition $c = \text{g}/100 \text{ cm}^3$ Lösung, weitgehend $n \sim 2$ gilt. Für Nitrocellulose in Aceton z. B. zeigt obige Tabelle den empirisch gefundenen Wert von genau 2·00. Der Wert von n variiert ferner je nach der Definition der Konzentration (g/Lösung, g/Lösungsmittel usw.), und es wäre noch zu untersuchen, ob etwa bei der thermodynamischen Definition: Mol Gelöstes/Mol Gelöstes + Mol Lösungsmittel der Wert noch genauer ~ 2 gilt. Andererseits zeigt z. B. Hämoglobin unzweifelhaft (bei $c = \text{g}/100\, H_2O$) den höheren Wert 2·33. Die Frage wird im Abschn. 10 nochmals erörtert werden.

9. Man kann sich für das Zustandekommen der Osmose noch zahlreiche andere Mechanismen denken, von denen eine ganze Anzahl in der bekannten Monographie von A. FINDLAY zusammengestellt und diskutiert worden sind. Eine neuere, besonders interessante, freilich nicht leicht verständliche Theorie sowohl des Quellungsdruckes als auch des osmotischen Druckes ist von H. HULSHOF (bekanntlich einem Schüler VAN DER WAALS') gegeben worden[1]). Diese Theorie geht aus von der Annahme nicht nur eines normalen, sondern eines tangentialen Druckes in der Grenzschicht von Flüssigkeiten, gemäss dem z. B. die Grenzschicht in einem Osmometer die Konzentration Null hat.

[1]) H. HULSHOF, Z. physikal. Ch. **128**, 110. 1927. Pr. Acad. Amsterdam **33**, Nr. 2. 1930.

Dagegen wird in einer sehr engen röhrenförmigen Öffnung der Membran zwischen Innenlösung und Aussenwasser ein Potential und ein Druckgefälle bestehen, das Wasser in die Zelle treibt. Neben diesem senkrecht zur Membran bestehenden „osmotischen" Druck gibt es aber noch gleichzeitig einen die Flüssigkeit „seitwärts hineindrängenden" Druck, den HULSHOF den „Quellungsdruck" nennt. In Summa ist allerdings der tangentiale Druck die Ursache beider Effekte und osmotischer Druck ist gleich Quellungsdruck: „Was wir gewöhnlich den osmotischen Druck einer Lösung nennen, ist nichts anderes als der Quellungsdruck. — Osmotisch wirksame Teilchen sind Quellungszentra im Lösungsmittel." Auch das PERRINsche Sedimentationsgleichgewicht wird auf eine „Anisotropie des Quellungsdruckes" zurückgeführt. Die BROWNsche Bewegung entsteht nicht in der meist angenommenen molekularkinetischen Weise, sondern infolge des „Quellungsdruckes", der (in einer gewöhnlichen Volumenlösung) in jeder Richtung verschieden ist, und dessen Resultante niemals gleich Null ist[1]). „Es leuchtet wohl ein, dass es der Quellungsdruck ist, der die Teilchen voneinander getrennt erhält. — Teilchen, wie die von PERRIN, verdanken dem Quellungsdruck ihre Stabilität." Desgleichen wird die Diffusion von diesem Gesichtspunkt aus erörtert: „Der erregte Quellungsdruck z stösst unsere Teilchen a und b auseinander. Es leuchtet ein, dass wir es hier mit einer diffundierenden Kraft zu tun haben" usw.[2]).

Eine explicite Formel für die Konzentrationsfunktion des osmotischen Druckes konzentrierter Systeme findet sich nicht bei HULSHOF, so dass obige Andeutungen hier genügen mögen. Sie zeigen unter anderem, dass hier sogar freibeweglichen Teilchen ein „Quellungsdruck" zugeschrieben wird.

10. Unter Verzicht auf Anschaulichkeit ergibt bekanntlich die Thermodynamik die voraussetzungsfreieste Theorie auch der konzentrierten (idealen) Lösungen als Einzelfälle der Thermodynamik der

[1]) Hier berühren sich die Gedankengänge von HULSHOF mit solchen des Verfassers über eine „hydrostatische Theorie" der BROWNschen Bewegung und verwandter Erscheinungen, deren Grundannahme die Nichtgültigkeit der üblichen hydrostatischen Druckverteilung in einem normalen dispersen System ist. Nach dieser Auffassung würde z. B. ein zentrosymmetrisches Teilchen im Mittelpunkt einer Flüssigkeitskugel keine BROWNsche Bewegung zeigen. [2]) Es ist dem Verfasser bekannt, dass die Grundgedanken von H. HULSHOF die Zustimmung A. EINSTEINS gefunden haben.

Gemische. Obgleich aus dieser Theorie etwa seit dem Jahre 1893 bis 1894 (G. H. Boldingh, J. J. van Laar) eine Gleichung für den osmotischen Druck konzentrierter idealer Systeme zur Verfügung steht, muss der Verfasser gestehen, dass er erst in letzter Zeit daran gedacht hat zu prüfen, in welcher Beziehung seine Solvatationsgleichung zu diesen allgemeinen Ansätzen steht. Nach der Theorie des thermodynamischen Potentials ergibt sich direkt (J. J. van Laar), desgleichen aus der Beziehung zwischen Dampfdruck und osmotischem Druck indirekt (G. N. Lewis) bekanntlich[1]):

$$P = \frac{RT}{v_0}\left[-\ln(1 - c_m)\right], \tag{2}$$

worin v_0 das Molekularvolumen des Lösungsmittels bei normalem Druck, c_m dagegen das Molverhältnis [Mol Gelöstes/(Mol Gelöstes + Mol Lösungsmittel)] ist. In oben stehender Form erscheint diese Gleichung nicht sehr ergiebig für eine rechnerische Diskussion experimenteller Zahlen. Sie nimmt indessen durch Reihenentwicklung folgende explicite Form an:

$$P = \frac{RT}{v_0}\left[c_m + \frac{1}{2}c_m^2 + \frac{1}{3}c_m^3 + \cdots\right], \tag{3}$$

oder

$$P = k_1 c + k_2 c^2 + k_3 c^3 + \cdots$$

während die Solvatationsgleichung in gleichen Zeichen lautet:

$$P = k'_1 c + k'_2 c^2.$$

Die induktiv gefundene und aufgebaute Solvatationsgleichung ergibt sich also, wenn man von der absoluten Bedeutung der Konstanten absieht, als identisch mit der thermodynamischen Gleichung idealer konzentrierter Lösungen, wobei auf die höheren Glieder der Reihe verzichtet wird.

Diese Tatsache scheint dem Verfasser von grosser Bedeutung für die Einschätzung seiner Gleichung. Wem die phänomenologischen Anschauungen, die zur Aufstellung der Gleichung geführt haben, nicht zusagt, kann die Gleichung immerhin mit dem guten Gewissen benutzen, da sie sich formal auch aus der Thermodynamik ergibt. Neben der phänomenologischen Deutung haben wir die kinetischen Begründungen von W. Haller und schliesslich auch noch die mindestens formale thermodynamische Ableitung. Das ist eine ziemlich vielseitige theoretische Untermauerung der Formel.

---

[1]) Siehe J. J. van Laar, loc. cit. Insbesondere Z. physikal. Ch. **64**, 629. 1908 und Akad. Amsterdam Versl. **1905/1906**, 849ff. G. N. Lewis, J. Am. chem. Soc. **30**, 668. 1908 usw.

Es entsteht natürlich die Frage, ob die empirisch gefundene „Solvatationskonstante" (k_2') im Sinne der thermodynamischen Gleichung durch absolute und durch Stoffkonstanten ausgedrückt werden kann, oder ob die in der thermodynamischen Theorie ausdrücklich vernachlässigten Beziehungen der Teilchen untereinander in der Konstante zahlenmässig zum Ausdruck kommen. Desgleichen liegt es nahe, die Abweichungen des Exponentenwertes von 2 (wie etwa beim Hämoglobin) darauf zurückzuführen, dass hier das dritte Glied mit c^3 zur Rechnung herangezogen werden muss. Die empirische Verwendung von Exponenten nicht gleich 2 bestände demnach in einer automatischen Korrektur dieser Art. Eine noch feinere Berechnung der gemessenen Zahlen in obigem Sinne wäre also keineswegs eine „Extrapolationsrechnung", da die thermodynamische Gleichung mit ihrer Reihenentwicklung gewiss nicht eine empirische Rechenformel ist.

Schliesslich sei noch darauf verwiesen, dass J. J. van Laar (loc. cit.) und G. N. Lewis (loc. cit.) die Morseschen Zahlen an Zuckerlösungen bereits mit der zweigliedrigen Formel (3) gut haben darstellen können.

11. Seitdem G. Bredig im Jahre 1889 im 4. Bande vorliegender Zeitschrift eine Anwendung der van der Waalsschen Gleichung auch auf den osmotischen Druck der Lösungen vorschlug, sind sehr viele theoretische Versuche gleicher Art unternommen worden, und zwar nicht nur für molekulardisperse, sondern auch für kolloide Lösungen. Bezüglich der ersteren sagt A. Findlay: „Von ungefähr fünfzig Modifikationen der van der Waalsschen Gleichung gaben zwei die experimentellen Beziehungen mit ziemlicher Genauigkeit wieder" (Gleichungen von Berkeley und Hartley mit drei Konstanten). Bezüglich kolloider Systeme ergibt sich aus den Arbeiten von J. Duclaux, G. S. Adair, M. Kunitz, H. Kroepelin, H. Mark und K. Fikentscher, K. H. Meyer u. a.[1]), dass die sogenannte „reduzierte" van der Waalssche Gleichung $p(v-b)=RT$ entweder gar nicht (dies ist z. B. die Ansicht von J. Duclaux), oder doch nur für Einzelfälle und begrenzte Konzentrationsintervalle gültig ist, da b selbst allgemein mit der Konzentration variiert. Eine überaus eingehende Untersuchung dieser Frage ist beim Hämoglobin von G. S. Adair[2]) vorgenommen worden, der ein ganzes System von empirischen Gleichungen aufstellt,

[1]) Literatur siehe Koll. Z. **49**, 70. 1929. [2]) G. S. Adair, Pr. Roy. Soc. (A) **108**, 627. 1925. **109**, 292. 1925. **120**, 573. 1928 usw.

um dieser Variabilität von b mit c Rechnung zu tragen. Der neueste Versuch dieser Art wurde kürzlich in vorliegender Zeitschrift publiziert[1]), wobei der Autor V. G. SCHULZ für die Änderung des „spezifischen Kovolums" mit der Konzentration dieselbe parabolische Funktion benutzt, die der Verfasser 1911 als massgebend für die Solvatation hervorhob, und die 1912 von FREUNDLICH und POSNJAK für die Quellung experimentell gefunden wurde.

Zu diesen Versuchen der „Anwendung" von „reduzierten" oder gar „erweiterten" VAN DER WAALSschen Gleichungen auf den osmotischen Druck lyophiler Systeme ist folgendes zu bemerken: Zunächst wird meist vergessen, dass die Gleichung $P(v-b) = RT$ gar nicht von VAN DER WAALS, sondern von E. BUDDE stammt[2]), der ihre Gültigkeit an REGNAULTS und NATTERERS Versuchen beim Wasserstoff nachwies. Für die anderen Gase gilt die BUDDEsche Gleichung ostentativ nicht, nicht einmal qualitativ, wie ein Blick auf die Fig. 1 vorliegender Arbeit zeigt. Das Charakteristische der VAN DER WAALSschen Gleichung liegt mit anderen Worten in der Einführung von $\frac{a^2}{v}$, nicht in der Übernahme von b aus der BUDDEschen Gleichung, und schliesslich darin, dass die Gleichung nicht nur das Verhalten von H_2, sondern auch das der gewöhnlichen Gase annähernd zu beschreiben vermag. Eine derartig „reduzierte" VAN DER WAALSsche Gleichung verzichtet also auf das Wesentliche dieser klassischen Formulierung, und es erscheint dem Verfasser als eine Selbsttäuschung, wenn Fachgenossen von einer „Gültigkeit der VAN DER WAALSschen Gleichung" oder gar von dem „Beweis" ihrer Gültigkeit[3]) sprechen, wenn sie nur die Anwendbarkeit der BUDDEschen Gleichung oder einer weiteren Entwicklung dieser Volumenkorrektur gezeigt haben, ohne Heranziehung des VAN DER WAALSschen Attraktionsgliedes.

Für gewöhnliche Gase gilt also die BUDDEsche Gleichung nicht, wohl aber für H_2. Nur bei Beschränkung auf H_2 wird auch verständlich, warum die Gleichung, wie z. B. O. SACKURS bekannte Rechnungen zeigen, auch auf den osmotischen Druck in manchen Fällen anwendbar ist. Aus Fig. 1 ersieht man nämlich, wie die Kurven für Rohrzucker und H_2 in der Tat gleichsinnig und geometrisch ziemlich ähnlich verlaufen, ganz im Gegensatz zu der CO_2-Kurve als Beispiel der typischen VAN DER WAALSschen Gase. In der Regel, d. h. bei allen anderen

[1]) V. G. SCHULZ, Z. physikal. Ch. (A) **158**, 237. 1932. [2]) E. BUDDE, J. pr. Ch. **9**, 30. 1874. [3]) V. G. SCHULZ, loc. cit., S. 254.

Gasen sind aber, wie schon in Abschn. 1 betont, die Abweichungen des osmotischen Druckes und des Gasdruckes von der Linearität wie von der BUDDEschen Funktion so grundsätzlich verschieden voneinander, dass kein begrifflicher Gewinn möglich erscheint dadurch, dass man die VAN DER WAALSsche Gleichung erst reduziert und dann neuerdings wieder mit einer Volumenfunktion ausstattet, um sie zwangsweise auch auf den osmotischen Druck anwendbar zu machen. Dass man auf diese Weise passende Rechenformeln erhalten kann, will der Verfasser gewiss nicht leugnen. Theoretisch erscheint es aber wenig aussichtsreich, die zu Anfang der Theorie der Lösungen so fruchtbaren, in der Folge als nicht ausreichend erwiesenen Analogien zwischen Gasdruck und osmotischem Druck wieder aufzunehmen und zu versuchen, sie trotz aller offenkundiger Disharmonien weiterzuentwickeln. Die Aufstellung einer neuen rechnerischen „reduzierten“ VAN DER WAALSschen Gleichung für die Osmose, wie sie z. B. von V. G. SCHULZ vorgeschlagen wird, erfolgt ein wenig post festum.

Beiträge zum Verhalten der Quarzelektroden. II.

Von

Béla v. Lengyel und Tibor Mátrai.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 24. 1. 32.)

Die Säure-Alkalikette wurde mit HCl und $HClO_4$ bzw. $LiOH$, $NaOH$ und KOH bis zu höheren Konzentrationen aufgenommen. Bei der Konzentration etwa 1 norm. Säure zeigt sich ein Minimum, bei 0·01 norm. Lauge ein Maximum der log c_H-Spannungskurve; letzteres erscheint allgemein, nur die Lage desselben wird durch das Kation der Lauge modifiziert.

Einleitung.

Die bisher vorliegenden Untersuchungen[1]) über das Verhalten der Quarzelektroden haben — mindestens qualitativ — eine Klärung dieses Problems gebracht. Die Versuche bedürfen jedoch in gewisser Richtung noch einer Erweiterung. Das Verhalten des Quarzes Säure- und Laugelösungen gegenüber ist nämlich bisher nicht in dem erwünschten Masse untersucht worden. Diese Frage ist um so interessanter, als die schon veröffentlichten Daten der Säure-Alkalikette zeigen[2]), dass in diesem Falle ein völlig verschiedenes Verhalten vorhanden ist. Das Positiverwerden der Quarzoberfläche wird mit zunehmender Säurekonzentration immer geringer, während bei den Salzlösungen das Gegenteil stattfindet. Es ist ferner aus dem Gang der betreffenden Kurve zu vermuten, dass dieselbe in der Gegend konzentrierter Säurelösungen sehr flach verläuft, oder sogar ein Minimum besitzt[3]).

Im Gebiet des alkalischen Zweiges der Kurve ist es von Interesse zu entscheiden, in welchem Masse das Kation der Lauge die Verhältnisse modifiziert bzw. ob das bei Anwendung von $NaOH$ gefundene Maximum (bei $p_H = 12$) auch im Falle anderer Laugen erscheint.

Im folgenden sollen unsere Untersuchungen über die Eigenschaften der Säure-Alkalikette mitgeteilt werden.

---

[1]) B. v. Lengyel, Z. physikal. Ch. (A) **153**, 425. 1931. **159**, 145. 1932. Ferner K. Lark-Horovitz, Naturw. **19**, 397. 1931. [2]) B. v. Lengyel, Z. physikal. Ch. (A) **153**, 436, Tabelle 5. 1931. [3]) Dieses Minimum konnte nach einer brieflichen Angabe von Herrn K. Lark-Horovitz von ihm und Mitarbeitern experimentell tatsächlich aufgefunden werden.

Versuchsergebnisse.

Da es nicht zweckmässig war, im gesamten zu untersuchenden Konzentrationsgebiet die üblichen Hilfselektroden zu benutzen, haben wir den ganzen Messbereich in zwei Teile geteilt[1]).

Konzentrierte Lösungen. Im Gebiet konzentrierter Lösungen (etwa 6 bis 1 norm.) waren die sonst verwendeten Elektroden (*Ag*, *AgCl*, *KCl* 3·5 norm.) unbrauchbar, da hier das Diffusionspotential trotz der hohen *KCl*-Konzentration sich störend geltend macht. Zur Vermeidung dieser Unsicherheit haben wir Ketten benutzt, bei welchen das Diffusionspotential ausgeschaltet ist. Es kamen folgende Ketten zur Messung:

Kette A: $(Pt)\,|$ Chinhydron, HCl_{c_1} | Quarz | HCl_{c_2}, Chinhydron | (Pt)

Kette B: $(Pt)\,|$ Chinhydron, $HClO_{4\,c_1}$ | Quarz | $HClO_{4\,c_2}$, Chinhydron | (Pt)

Kette C: Ag | $AgCl$ fest, HCl_{c_1} | Quarz | HCl_{c_2}, $AgCl$ fest | Ag.

Als Chinhydronelektrode diente ein blanker Platindraht, den Lösungen wurde eine kleine Menge Chinhydron zugesetzt. Die *Ag*, *AgCl*-Elektroden haben wir aus Feinsilberdrähten hergestellt. Die Drähte wurden in einer *HCl*-Lösung elektrolytisch chloriert und nach Auswaschen mit warmem Wasser in einer H_2SO_4-Lösung reduziert. Dieses Verfahren wurde einige Male wiederholt und schliesslich nach dem Chlorieren abgebrochen. Die auf diese Weise erhaltenen Elektroden waren auf einige Zehntel Millivolt reproduzierbar.

Zur Auswertung der Messresultate ist die Kenntnis der Potentialänderung der Hilfselektrode notwendig. Da diese Änderung nicht genau anzugeben ist, glaubten wir keinen wesentlichen Fehler zu begehen, indem wir anstatt der Ionenaktivität die mittlere Ionenaktivität benutzten. Aus dem bekannten Aktivitätskoeffizienten der Salzsäure[2]) wurden die mittleren Aktivitäten bzw. die entsprechenden EMK berechnet und als Funktion der Konzentration graphisch aufgetragen. Aus dieser Kurve konnten wir für ein beliebiges Konzentrationsintervall die Änderung des Potentials der Hilfselektrode entnehmen.

---

[1]) Bezüglich der Methode und Versuchsdurchführung sei auf die vorangehenden Arbeiten hingewiesen. [2]) Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. II, S. 1118.

Im Falle der Überchlorsäure konnten wir nicht dieses Verfahren verwenden, denn die Aktivitätskoeffizienten derselben sind nicht bekannt. Man kann aber anstatt dieser die Aktivitätskoeffizienten der Salzsäure zur Berechnung heranziehen. Dies erscheint aus folgendem Grunde zulässig. SCHUHMANN mass die EMK der nachstehenden Kette von gleicher Säurekonzentration

$$(Pt) \left| \begin{array}{c} H_2,\ HClO_4 \\ c \text{ norm.} \end{array} \right| \begin{array}{c} HCl,\ H_2 \\ c \text{ norm.} \end{array} \left| (Pt) \right.$$

und fand, dass diese in der Gegend von Null liegt[1]). Entsprechend der nahezu gleichen Beweglichkeit der beiden Anionen ist das Diffusionspotential zu vernachlässigen und wir können folgern, dass die Wasserstoffionenaktivität in den beiden Säuren die gleiche ist. Die SCHUHMANNsche Messung erstreckt sich nicht bis zu der von uns untersuchten Konzentration, wir haben sie daher für unsere Zwecke ergänzt; die Resultate sind in Tabelle 1 wiedergegeben und zeigen, dass unsere Berechnungsweise berechtigt ist, obwohl in der höchsten Konzentration schon eine merkliche Abweichung auftritt, welche als Korrektur in Betracht gezogen werden muss.

Tabelle 1.

c	EMK (Millivolt)
0·10	−0·8
1·0	−0·2
5·5	+9·8

Die Werte der Chinhydronketten bedürfen noch einer zweiten Korrektur, die infolge des „Salzfehlers" entsteht. Der „Salzfehler" des Chinhydrons wird in einer Konzentration von 1 norm. schon beträchtlich. Da in der Literatur die entsprechenden Daten nicht zur Verfügung standen, haben wir sie experimentell ermittelt. Diese Zahlen können auch in anderer Beziehung ein Interesse haben, und wir waren daher bestrebt — obwohl für unsere Zwecke nicht notwendig — sie mit einer grossen Präzision zu bestimmen.

Die Zusammenstellung der Ketten war die folgende:

$$(Pt) \left| \begin{array}{c} \text{Chinhydron},\ HCl \text{ bzw. } HClO_4 \\ c \text{ norm.} \end{array} \right| \begin{array}{c} HCl \text{ bzw. } HClO_4,\ H_2 \\ c \text{ norm.} \end{array} \left| (Pt). \right.$$

Die Chinhydronelektrode bestand aus einem *Pt*-Draht, die Wasserstoffelektrode aus platiniertem Platin. Wasserstoff wurde aus arsen-

[1]) SCHUHMANN, J. Am. chem. Soc. **46**, 58. 1924.

freiem Zn mit reiner H_2SO_4 entwickelt und mit $KMnO_4$-, $HgCl_2$- und $NaOH$-Lösungen gewaschen. Die Konzentration der Säurelösungen haben wir auf zwei unabhängigen Wegen bestimmt; ihr Wert ist auf wenige Promille festgelegt und in Grammäquivalenten pro Liter Lösung angegeben. Die ganze Kette befand sich in einem Thermostaten von einer Temperatur von 25±0·01° C.

Tabelle 2 enthält die Resultate. Die gemessenen und in Millivolt angegebenen EMK-Werte wurden mit Hilfe der Formel

$$\Delta E = 29{\cdot}56 \log \frac{760}{B - P_{H_2O}}$$

auf einen H_2-Druck von 760 mm korrigiert. Die EMK liessen sich auf einige hundertstel Millivolt reproduzieren und blieben während längerer Zeit ausgezeichnet konstant, ausgenommen die konzentrierten Lösungen. Im Falle der Salzsäure war bei der Konzentration $c = 3$ norm. ein Sinken des Potentials bemerkbar, welcher Gang 1·5 Millivolt pro Stunde ausmachte. Bei der Konzentration 6 norm. war der Gang derart beträchtlich, dass sich keine reelle Messung durchführen liess; der Anfangswert des Potentials lag um 670 Millivolt. Überchlorsäure verhielt sich besser, aber auch hier zeigte sich bei der höchsten Konzentration eine langsame Verminderung des Potentials. Die EMK der 0·1 norm. Ketten stehen mit dem BIILMANNschen Wert in bester Übereinstimmung[1]).

Tabelle 2.

Substanz	c	EMK_{gem}	EMK_{korr}	„Salzfehler“ [2])
HCl	0·1016	698·45	698·98	—
	1·040	695·42	695·97	3·01
	3·288	686·6	687·2	11·7
$HClO_4$	0·0992	698·60	699·00	—
	1·040	690·03	690·38	8·62
	5·47	655·6	655·9	43·1

Mit Hilfe der mitgeteilten Daten waren wir in der Lage, die Potentialänderung der Quarzelektrode zu berechnen. Die Messungen haben wir bis zu 0·01 norm. Konzentration durchgeführt, um einen sicheren Anschluss an den „verdünnten“ Kurventeil zu bekommen.

[1]) E. BIILMANN, Trans. Farad. Soc. **19**, 705. 1924. [2]) Bezogen auf $c = 0{\cdot}1$ norm. Lösung.

In Tabelle 3 stellen wir die Daten je einer, wahllos herausgegriffenen Messreihe zusammen. Wir haben in diese Tabelle des Vergleichs halber unter D einige Daten aufgenommen, welche mit den Elektroden des verdünnten Gebiets (*Ag*, *AgCl*, *KCl* 3·5 norm.) gemessen wurden. Spalte 4 enthält die Potentialänderung der Hilfselektrode, berechnet aus der mittleren Aktivität der Salzsäure, Spalte 5 die mit den entsprechenden Korrekturen versehene Potentialänderung derselben.

Tabelle 3.

Kettentypus	Konzentration	EMK_{gem}	EMK H.E.	EMK $H.E._{korr}$	EMK_{Quarz}
A	1·04 bis 3·29	−40	−43	−34	−6
	0·1 „ 1·04	−50	−60	−57	+7
	0·01 „ 0·1	−39	−55	—	16
	0·001 „ 0·01	−29	−57	—	28
B	1·04 „ 5·47	−82	−81	−57	−25
	0·10 „ 1·04	−43	−60	−51	+8
C	3·15 „ 5·98	+26	+38	—	−12
	1·04 „ 3·15	40	43	—	−3
	0·1 „ 1·04	64	60	—	+4
	0·01 „ 0·1	62	55	—	7
D	0·01 „ 0·1	9	—	—	9
	0·001 „ 0·01	27	—	—	27

Vergleicht man in Spalte 6 die einer gleichen Konzentrationsdifferenz entsprechenden Potentialwerte, so ersieht man, dass in den verschiedenen Kettentypen für den Quarz dasselbe Potential resultiert; um etwa 1 norm. tritt in der Richtung der Potentialänderung ein Zeichenwechsel ein und der Quarz wird mit steigender Konzentration negativer.

Mittelwerte berechnet aus sämtlichen Messreihen sind in Tabelle 4 angegeben; ihr Fehler beträgt im Durchschnitt ±6 Millivolt.

Tabelle 4.

Konzentration	Millivolt
3 bis 6	−17
1·0 „ 3	−6
0·1 „ 1·0	+3
0·01 „ 0·1	+13
0·001 „ 0·1	+29

Verdünnte Lösungen. Im Gebiet verdünnter Lösungen haben wir die üblichen Hilfselektroden verwendet. Es kamen verdünnte Salzsäure, Wasser, ***LiOH***, ***NaOH*** und ***KOH*** zur Messung. Die Messung der Säure-Alkalikette geschah in der schon früher angegebenen Weise; die Mittelwerte der einzelnen Messpunkte sind in Abhängigkeit von der *H*-Ionenkonzentration in Tabelle 5 enthalten.

Tabelle 5.

Substanz	Konzentration (— log c_H)	Millivolt
HCl — HCl	2 bis 1	12
HCl — HCl	3 „ 1	37
H_2O — *HCl*	5·2 „ 1	88
LiOH — HCl	10·5 „ 1	328
LiOH — HCl	12 „ 1	398
LiOH — HCl	13 „ 1	388
NaOH — HCl	11 „ 1	349
NaOH — HCl	12 „ 1	388
NaOH — HCl	13 „ 1	374
NaOH — HCl	14 „ 1	(326)
KOH — HCl	10·5 „ 1	284
KOH — HCl	12 „ 1	321
KOH — HCl	13 „ 1	294

Die Tabelle zeigt, dass ein Wendepunkt des Potentialganges am alkalischen Teil immer erscheint; macht man für dieses Maximum die Kationen der Lauge verantwortlich, so kann man sagen, dass die Wirkung derselben beim Kalium am frühesten beginnt. Wir haben versucht, bis zu konzentrierteren Laugelösungen zu messen (*Na*), die Messung liess sich aber schlecht reproduzieren; von konzentrierten Laugen wird der Quarz scheinbar angegriffen und ist nachher nur schwer zu regenerieren.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Aus den Daten der Tabellen 4 und 5 ist der Konzentrationsverlauf des Potentials graphisch in Fig. 1 veranschaulicht. Die beiden verschieden aufgenommenen Kurventeile schmiegen sich einander gut an. Im Anschluss an die frühere Mitteilung stellt das Vorzeichen des Potentials das der Lösung dar.

Zur Erklärung des Kurvenverlaufs ist folgendes zu sagen. Was den alkalischen Teil betrifft, so ist hier der allgemeine Einfluss des

Kations der Lauge zweifellos. Die Reihenfolge ist dieselbe, wie bei den Alkalichloridketten, obwohl die individuellen Unterschiede teilweise (*Li* und *Na*) an der Fehlergrenze liegen. Dieses Verhalten fügt sich gut in den Rahmen des in der vorangehenden Arbeit gegebenen Deutungsversuchs ein. In reinem Wasser wird das Galvanipotential

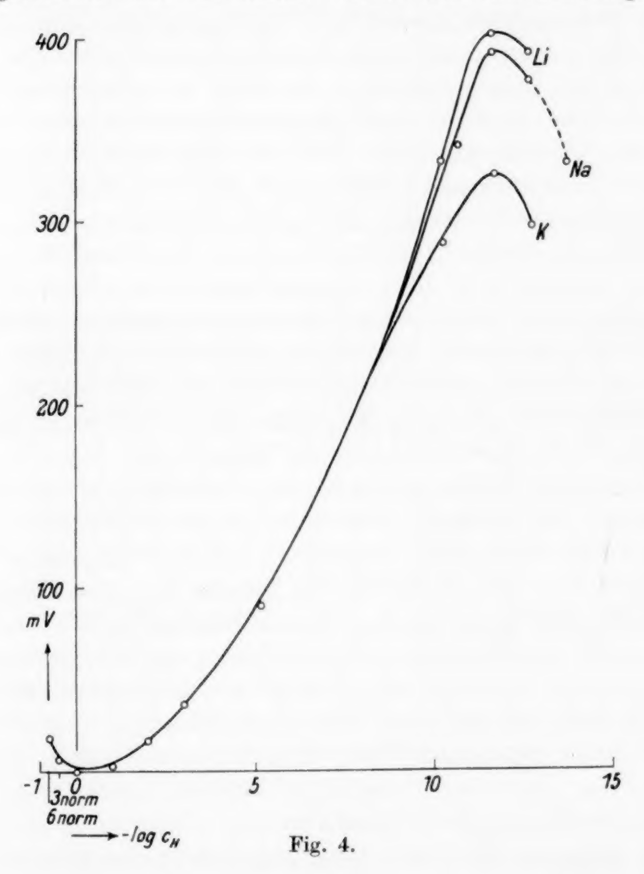


Fig. 4.

Adsorptionsphase | Lösung durch die *H*- (bzw. *OH*-) Ionen geregelt. Wird die Lösung alkalischer, so ändert sich das Potential, da die Aktivität der potentialbestimmenden Ionenart sich geändert hat. Mit steigender Konzentration beginnen die Alkaliionen sich in die Adsorptionsphase einzubauen und übernehmen allmählich die Rolle der potentialbestimmenden Ionenart. Dies geschieht am frühesten bei *K* und am spätesten bei *Li*. Soweit eine Extrapolation möglich, geht

dieser Vorgang in konzentrierter Lösung in der Weise vor sich, wie bei den Alkalichloridketten. Dafür spricht auch, dass das ζ-Potential in Laugen ungefähr denselben Konzentrationsverlauf zeigt. Wir müssen allerdings bemerken, dass in konzentrierter Laugelösung die Vorgänge durch chemische Eingriffe kompliziert werden.

Die Deutung des sauren Teils bereitet grosse Schwierigkeiten. Es wäre zu erwarten, dass mit steigender Konzentration die H-Elektrodenfunktion immer vollkommener wird; man findet dagegen das Gegenteil. Die Erklärung dieses anomalen Verlaufs müssen wir in der einzig vernünftigen Annahme erblicken, dass hier das Anion einen Einfluss auf das Potential ausübt. Gegen diese Annahme erheben sich jedoch gewichtige Bedenken. Einer von uns hat schon früher feststellen können, dass in verdünnter Lösung das Potential von mehrwertigen Anionen (SO_4, BO_3) unbeeinflusst bleibt. Diese Erfahrung wird auch von der vorliegenden Untersuchung bestätigt; die mit dem einwertigen ClO_4-Anion aufgenommenen Punkte schmiegen sich der Kurve an und zeigen (allerdings innerhalb der beträchtlichen Fehlergrenze) keine Abweichungen. Ferner hat einer von uns bei den Salzketten keinen Einfluss des Anions gefunden.

Es wäre die Untersuchung anderer mehrwertiger Säuren wünschenswert, doch erscheint von diesen wegen Unkenntnis der notwendigen Korrekturgrössen heute keine zur Messung geeignet.

Zum Schluss sei noch über die Theorie der Glaselektrode eine kurze Bemerkung gemacht. Von den zahlreichen Theorien, welche in letzterer Zeit zur Erklärung des Verhaltens der Glaselektrode entwickelt wurden, führt die von Dole zu quantitativen Ergebnissen[1]. Nach Dole ist das Potential einer Glasmembran als eine Art Diffusionspotential aufzufassen. Unter Einführung einer Reihe von Einschränkungen gibt diese Theorie das Potential eines (ganz speziell zusammengesetzten) Glases richtig wieder.

Wir wollen an dieser Stelle nicht in die Diskussion dieser wichtigen Theorie eingehen, sondern nur darauf hinweisen, dass eine, wenn auch für gewöhnliches Glas richtige Theorie für Quarzglas nicht ohne weiteres anzuwenden ist. Diese Bemerkung erscheint deshalb notwendig, weil in der angeführten Arbeit die mit Quarzglas erhaltenen Resultate zur Kritik der das gewöhnliche Glas betreffenden Theorien herangezogen worden sind.

---

[1]) Malcolm Dole, J. Am. chem. Soc. 53, 4260. 1931.

Die bisher veröffentlichten Daten der Quarzelektrode zeigen trotz ihrer beschränkteren Genauigkeit mit Sicherheit an, dass der *H*-Effekt gegenüber dem des Glases immer geringer, und sämtliche Metallionen-effekte („Fehler der Elektrode") wesentlich grösser ausfallen. Um dieses Verhalten noch deutlicher zu zeigen, haben wir einige orientierende Versuche mit *Na*-Acetat-Pufferlösungen durchgeführt. Wir bereiteten eine *Na*-Konzentrationsreihe mit dem $p_H = 5{\cdot}2$ (das der *NaCl*-Lösungen) und eine mit $p_H = 10{\cdot}8$. Massen wir eine *Na*-Konzentrationskette mit den Lösungen vom $p_H = 5{\cdot}2$, so fanden wir ein Potential, das zwar hinter dem der *NaCl*-Kette zurückbleibt, aber doch dem Wert 55 Millivolt für das Konzentrationsintervall 1- bis 0·01 norm. entspricht. Der „Fehler" der Quarzelektrode beträgt also etwa 55 Millivolt, obwohl bei diesem p_H-Wert bei der Glaselektrode nach Dole gar kein Fehler festzustellen ist.

Wenn man dagegen p_H variiert und die *Na*-Ionenkonzentration konstant hält, dann kommt man ebenfalls zu beträchtlichen Abweichungen. Das Potential der *H*-Ionenkette für die zwei genannten Lösungen ($p_H = 5{\cdot}2$ bis $10{\cdot}8$) fällt folgendermassen aus: 55 Millivolt für $c_{Na} = 1$ norm., 88 Millivolt für $c_{Na} = 0{\cdot}1$ norm., 186 Millivolt für $c_{Na} = 0{\cdot}01$ norm., während für den Wert der reinen Säure-Alkalikette aus Fig. 1 220 Millivolt zu entnehmen ist, welcher Wert jedoch sicherlich auch mit einem Fehler behaftet ist. Die durch *Na*-Ionen verursachte Abweichung von der *H*-Elektrodenfunktion beträgt daher mindestens 165 Millivolt (für $c_{Na} = 1$ norm.); dieser Wert gehört einer höheren Grössenordnung an, als die am Glas unter gleichen Umständen gefundene Abweichung.

Andererseits müssen wir anerkennen, dass der Quarz in grobqualitativer Hinsicht (vgl. auch das Verhalten in konzentrierten Säurelösungen) sich dem Glas ähnlich verhält.

Die Frage nach einer universellen Theorie für Glas- und Quarzelektroden erscheint uns zumindest für verfrüht, da nach den bisherigen Erfahrungen die Erscheinungen eine grosse Individualität zeigen und von der Glassorte, ja sogar von der einzelnen Elektrode abhängen. Trotz dieses einstweilen unverlässlichen Versuchsmaterials glauben wir daran festhalten zu können, dass sämtliche Gläser sich in eine Reihe einordnen lassen, welche mit der weichen, einfachen Glasmembran von Dole beginnt und über die schwer angreifbaren, schlechtleitenden Gläser bis zum Quarzglase führt. Die Dolesche Membran ist durch günstige Bedingungen für die Einstellung eines

elektrisch-thermodynamischen Gleichgewichts ausgezeichnet (hohe Leitfähigkeit, Quellbarkeit, geringe Wanddichte), im Quarzglas kann dagegen ein solches Gleichgewicht kaum zustande kommen (hohes Isolationsvermögen, Unangreifbarkeit usw.). Entsprechend werden die Erscheinungen im ersten Falle durch Verteilungs- oder Diffusionsangelegenheiten, im zweiten aber durch Adsorptionsvorgänge geregelt.

Dem Institutsvorstand Herrn Prof. G. Buchböck sind wir für sein reges Interesse zum wärmsten Dank verpflichtet.

Der Ungarischen Naturwissenschaftlichen Stiftung danken wir für die materielle Unterstützung.

Budapest, III. Chem. Institut d. Kgl. Ung. Pázmány-Péter-Universität.

Über die Elektrolytkoagulation der Kolloide.

XI. Kataphoretische und potentiometrische Messungen bei der Koagulation von kolloidem Eisenhydroxyd.

Von

Adolph J. Rabinowitsch und E. Fodiman.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 2. 32.)

Parallel ausgeführte potentiometrische Titrationen und kataphoretische Messungen an $Fe(OH)_3$-Solen haben gezeigt, dass kein enger Zusammenhang zwischen der supra-äquivalenten Chlorionenverdrängung und der Erhöhung kataphoretischer Geschwindigkeit bei Salzzusatz besteht.

Parallel ausgeführte potentiometrische Titrationen nach unserer früheren „raschen" Methode und der von WEISER vorgeschlagenen „langsamen" Methode liefern prinzipiell verschiedene Resultate, wobei die beiden gleichberechtigt erscheinen.

I.

In einer früheren Arbeit[1]) dieser Reihe wurde mittels potentiometrischer Titration der Koagulationsprozess von Eisenhydroxydsolen bei Elektrolytzusatz untersucht.

Diese Arbeit hat gezeigt, dass dabei eine Adsorption der eingeführten Anionen und gleichzeitige Verdrängung der Chlorionen von der Oberfläche der Kolloidteilchen stattfindet, und dass diese Austauschadsorption in vielen Fällen „supra-äquivalent" verläuft, d. h., dass die Menge verdrängter Chlorionen diejenige zugegebener Anionen übertrifft.

Es war interessant, den Zusammenhang dieser Tatsache mit der kataphoretischen Geschwindigkeit (K.G.) der Kolloidteilchen zu untersuchen.

Vorläufige Versuche ergaben Erhöhung der K.G. bei Elektrolytzusatz, was die provisorische Erklärung der „Supra-äquivalenz" zu bestätigen schien, die von den Autoren in der zitierten Mitteilung gegeben wurde. In diesen Versuchen hatten wir aber nur mit solchen Solen zu tun, die eine starke supra-äquivalente *Cl*-Ionenverdrängung aufwiesen, und es schien uns notwendig, die Untersuchung auf eine grössere Zahl verschiedener $Fe(OH)_3$-Sole auszudehnen, um den

[1]) A. RABINOWITSCH und V. KARGIN, Z. physikal. Ch. **133**, 203. 1928.

Parallelismus zwischen der Erhöhung der K.G. und der supra-äquivalenten Verdrängung endgültig zu beweisen oder zu widerlegen.

Dafür wurde eine Anzahl $Fe(OH)_3$-Sole potentiometrisch titriert, und mit jedem wurde dann eine „kataphoretische Titration" angestellt: es wurde die K.G. nach Zugabe verschiedener Elektrolytmengen gemessen.

Die potentiometrischen Messungen wurden wie in früheren Arbeiten[1]) im gewöhnlichen Kompensationsschema ausgeführt. Die Aktivität der Cl-Ionen wurde nach der Formel berechnet:

$$E = 0{\cdot}0591 \log \frac{a_{0\cdot1}}{a_{Cl}} = 0{\cdot}0591 (\log 0{\cdot}0794 - \log a_{Cl})$$

oder
$$-\log a_{Cl} = pCl = \frac{E}{0{\cdot}0591} - \log 0{\cdot}0794 = \frac{E}{0{\cdot}0591} + 1{\cdot}1$$

(für 25°), wo E die gemessene Potentialdifferenz, a_{Cl} die Cl-Ionenaktivität im Sol, 0·0794 ($=a_{0\cdot1}$) die Cl-Ionenaktivität in 0·1 norm. KCl-Lösung bezeichnet, da für sie der Aktivitätskoeffizient (f_a) nach Lewis und Randall[2]) 0·794 beträgt. Für andere Temperaturen wurde statt des Wertes 0·0591 der übliche Ausdruck 0·0591−(25−t°) benutzt.

Da aber sämtliche Messungen gegen eine gesättigte Kalomelelektrode erfolgten, sollte von der gemessenen Potentialdifferenz noch diejenige subtrahiert werden, die zwischen der gesättigten und der 0·1 norm. KCl-Kalomelelektrode besteht. Diese Werte bei verschiedenen Temperaturen wurden nach Clarks[3]) Daten berechnet.

Die kataphoretischen Messungen wurden unter Einhaltung derjenigen Bedingungen angestellt, deren Wichtigkeit aus unseren früheren Arbeiten[4]) erhellt. Auf diese Weise wurden reproduzierbare und einigermassen zuverlässige Vergleichsdaten erhalten.

Parallele potentiometrische und kataphoretische Messungen wurden an einer Anzahl $Fe(OH)_3$-Sole ausgeführt, hier aber führen wir nur wenige Resultate an, die jedoch genügen, um zu bestimmten Schlüssen zu kommen.

In Tabelle 1 enthält Spalte 1 die Zahl zugegebener Kubikzentimeter Elektrolytlösung; Spalte 2 die Elektrolytkonzentration in Grammäquivalenten pro Liter Sol (C_e^0); Spalte 3 die Potentialdifferenz in Millivolt gegen die gesättigte Kalomelelektrode; Spalte 4 die $p\,Cl$;

[1]) Loc. cit. Siehe auch P. Wassiliew und A. Rabinowitsch, Koll. Z. **56**, 305. 1931. [2]) Lewis und Randall, Thermodynamik, S. 294, 311. 1927. [3]) W. M. Clark, The Determination of Hydrogen Ions, S. 456. 1925. [4]) A. Rabinowitsch und E. Fodiman, Z. physikal. Ch. (A) **154**, 255. 1931. Koll. Z. 1932.

Tabelle 1. **Potentiometrische Titration von 10 cm³ $Fe(OH)_3$-Sol XIV mit 0.5 norm. Na_2SO_4-Lösung** (siehe Fig. 1, Kurve XIV).

1	2	3	4	5	6	7	8
cm³	C_e^0	mV	pCl	aCl	f_{aCl}	C_{Cl}^0	ΔCl
0	0	152.5	2.23	$5.58\cdot10^{-3}$	0.940	$6.25\cdot10^{-3}$	0
0.010	$5.0\cdot10^{-4}$	146.8	2.13	$7.40\cdot10^{-3}$	0.932	$7.95\cdot10^{-3}$	$1.70\cdot10^{-3}$
0.025	$1.25\cdot10^{-3}$	143.9	2.08	$8.30\cdot10^{-3}$	0.927	$8.97\cdot10^{-3}$	$2.72\cdot10^{-3}$
0.045	$2.25\cdot10^{-3}$	139.2	2.00	$1.00\cdot10^{-2}$	0.919	$1.10\cdot10^{-2}$	$4.75\cdot10^{-3}$
0.065	$3.25\cdot10^{-3}$	135.7	1.94	$1.14\cdot10^{-2}$	0.914	$1.26\cdot10^{-2}$	$5.35\cdot10^{-3}$
0.105	$5.25\cdot10^{-3}$	131.6	1.87	$1.35\cdot10^{-2}$	0.907	$1.51\cdot10^{-2}$	$8.55\cdot10^{-3}$
0.150	$7.50\cdot10^{-3}$	114.9	1.60	$2.51\cdot10^{-2}$	0.876	$2.91\cdot10^{-2}$	$1.41\cdot10^{-2}$
0.20	$1.00\cdot10^{-2}$	125.4	1.76	$1.74\cdot10^{-2}$	0.900	$1.97\cdot10^{-2}$	$2.29\cdot10^{-2}$
0.26	$1.30\cdot10^{-2}$	124.4	1.75	$1.78\cdot10^{-2}$	0.898	$2.03\cdot10^{-2}$	$1.57\cdot10^{-2}$
0.31	$1.55\cdot10^{-2}$	122.8	1.72	$1.90\cdot10^{-2}$	0.895	$2.19\cdot10^{-2}$	$1.35\cdot10^{-2}$
0.41	$2.05\cdot10^{-2}$	119.7	1.66	$2.18\cdot10^{-2}$	0.875	$2.59\cdot10^{-2}$	$1.87\cdot10^{-2}$
0.60	$3.00\cdot10^{-2}$	115.4	1.59	$2.57\cdot10^{-2}$	0.878	$3.11\cdot10^{-2}$	$2.49\cdot10^{-2}$

Spalte 5 die Aktivität der Cl-Ionen ($a\,Cl$); Spalte 6 den Aktivitätskoeffizienten für Cl-Ionen f_{aCl}, die Zahlen dieser Reihe wurden aus einer a_{Cl}—f_{aCl}-Kurve [aus LEWIS und RANDALLS[1]) Daten] interpoliert; in Spalte 7 sind die auf Verdünnung korrigierten Cl-Ionenkonzentrationen in Grammäquivalenten pro Liter Sol (C_{Cl}^0); in Spalte 8 die Menge verdrängter Cl-Ionen in Grammäquivalenten pro Liter Sol (ΔCl) angegeben (siehe Fig. 1, Kurve XIV).

Tabelle 2. **K.G.-Änderung des $Fe(OH)_3$-Sols XIV bei Zugabe von 0.5 norm. Na_2SO_4-Lösung.**

cm³ Na_2SO_4	K.G. in μ/sec pro V/cm	ζ in mV
0	$4.81\cdot10^{-3}$	60.2
0.03	$6.93\cdot10^{-3}$	86.7
0.05	$6.13\cdot10^{-3}$	76.7
0.3	$8.61\cdot10^{-3}$	77.3
0.5	$1.04\cdot10^{-2}$	130
0.8	$1.64\cdot10^{-2}$	205
1.3	$1.65\cdot10^{-2}$	206
1.5	$1.32\cdot10^{-2}$	165
1.8	$1.20\cdot10^{-2}$	150
2.0	Koagulation	

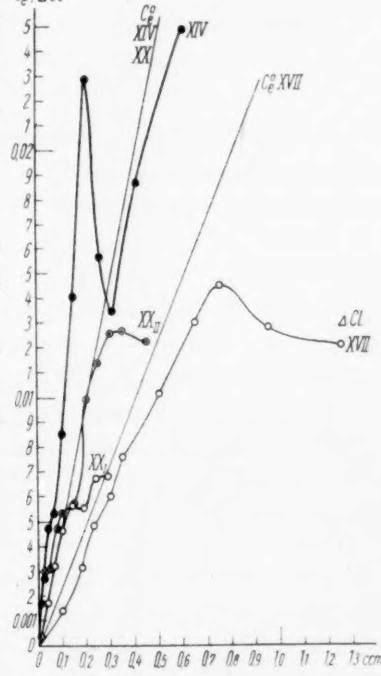


Fig. 1.

[1]) LEWIS und RANDALL, loc. cit.

Weiter folgen ähnliche Tabellen für die Sole XVII und XX.

Tabelle 3.

Potentiometrische Titration von 20 cm³ $Fe(OH)_3$-Sol XVII mit 0·5 norm. Na_2SO_4-Lösung (siehe Fig. 1, Kurve XVII).

cm³	C^0_e	pCl	C^0_{Cl}	ΔCl
0	0	2·44	3·85 · 10⁻³	0
0·10	2·50 · 10⁻³	2·31	5·26 · 10⁻³	1·41 · 10⁻³
0·18	4·50 · 10⁻³	2·19	7·03 · 10⁻³	3·18 · 10⁻³
0·23	5·75 · 10⁻³	2·10	8·72 · 10⁻³	4·87 · 10⁻³
0·30	7·50 · 10⁻³	2·05	9·88 · 10⁻³	6·03 · 10⁻³
0·35	8·75 · 10⁻³	1·98	1·15 · 10⁻²	7·65 · 10⁻³
0·50	1·25 · 10⁻²	1·90	1·40 · 10⁻²	1·02 · 10⁻²
0·65	1·625 · 10⁻²	1·83	1·69 · 10⁻²	1·31 · 10⁻²
0·75	1·875 · 10⁻²	1·80	1·84 · 10⁻²	1·46 · 10⁻²
0·95	2·375 · 10⁻²	1·84	1·67 · 10⁻²	1·29 · 10⁻²
1·25	3·125 · 10⁻²	1·86	1·60 · 10⁻²	1·22 · 10⁻²

Tabelle 4.

K.G.-Änderung von $Fe(OH)_3$-Sol XVII bei Zugabe von 0·5 norm. Na_2SO_4-Lösung.

cm³	K.G. in μ/sec	ζ in mV
0	3·61	45·2
0·05	4·31	53·9
0·40	5·90	73·8
0·55	4·30	54·3
0·75	Koagulation	

Tabelle 5. Potentiometrische Titration von 10 cm³ $Fe(OH)_3$-Sol XX von 0·5 norm. Na_2SO_4-Lösung einige Wochen nach Herstellung des Sols (siehe Fig. 1, Kurve XX_I). $t = 20°$.

cm³	C^0_e	mV	C^0_{Cl}	ΔCl
0	0	156·6	5·52 · 10⁻³	0
0·04	2·0 · 10⁻³	149·4	7·25 · 10⁻³	1·73 · 10⁻³
0·07	3·5 · 10⁻³	146·0	8·76 · 10⁻³	3·24 · 10⁻³
0·10	5·0 · 10⁻³	142·8	1·02 · 10⁻²	4·68 · 10⁻³
0·14	7·0 · 10⁻³	140·0	1·12 · 10⁻²	5·68 · 10⁻³
0·19	9·5 · 10⁻³	140·8	1·11 · 10⁻²	5·58 . 10⁻³
0·24	1·20 · 10⁻²	138·3	1·23 · 10⁻²	6·78 · 10⁻³
0·29	1·45 · 10⁻²	138·1	1·23 · 10⁻²	6·88 · 10⁻³
0·33	1·65 · 10⁻²	137·9	1·26 · 10⁻²	7·08 · 10⁻³

Tabelle 6. **Potentiometrische Titration von 10 cm³ desselben Sols XX einige Monate später** (siehe Fig. 1, Kurve XX_{II}). $t = 19°$.

cm³	C_e^0	mV	C_{Cl}^0	ΔCl
0	0	148·6	$7·55 \cdot 10^{-3}$	0
0·01	$5·0 \cdot 10^{-4}$	147·7	$7·96 \cdot 10^{-3}$	$4·1 \cdot 10^{-4}$
0·03	$1·5 \cdot 10^{-3}$	141·2	$1·06 \cdot 10^{-2}$	$3·05 \cdot 10^{-3}$
0·05	$2·5 \cdot 10^{-3}$	140·4	$1·07 \cdot 10^{-2}$	$3·15 \cdot 10^{-3}$
0·08	$4·0 \cdot 10^{-3}$	138·9	$1·23 \cdot 10^{-2}$	$4·75 \cdot 10^{-3}$
0·10	$5·0 \cdot 10^{-3}$	136·7	$1·29 \cdot 10^{-2}$	$5·35 \cdot 10^{-3}$
0·15	$7·5 \cdot 10^{-3}$	136·3	$1·33 \cdot 10^{-2}$	$5·75 \cdot 10^{-3}$
0·20	$1·0 \cdot 10^{-2}$	130·3	$1·75 \cdot 10^{-2}$	$9·95 \cdot 10^{-3}$
0·25	$1·25 \cdot 10^{-2}$	128·3	$1·89 \cdot 10^{-2}$	$1·14 \cdot 10^{-2}$
0·30	$1·50 \cdot 10^{-2}$	127·3	$2·01 \cdot 10^{-2}$	$1·26 \cdot 10^{-2}$
0·35	$1·75 \cdot 10^{-2}$	127·1	$2·02 \cdot 10^{-2}$	$1·27 \cdot 10^{-2}$
0·45	$2·25 \cdot 10^{-2}$	127·5	$1·98 \cdot 10^{-2}$	$1·23 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 7. **K.G.-Änderung von $Fe(OH)_3$-Sol XX bei Zugabe von 0·5 norm. Na_2SO_4-Lösung.**

cm³	K.G. in μ/sec	ζ in mV
0	3·26	40·8
0·03	3·62	45·3
0·05	3·55	44·4
0·10	4·05	50·7
0·15	4·12	51·6

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, wird bei Zugabe von Na_2SO_4 zum Sol XIV eine starke supra-äquivalente Cl-Ionenverdrängung beobachtet. Tabelle 2 zeigt, dass die K.G. bei Elektrolytzugabe anwächst.

Ähnlicher Gang der K.G. wird auch bei Sol XVII (Tabelle 4) beobachtet, es findet hier aber keine supra-äquivalente Chlorionenverdrängung statt (siehe Tabelle 3). Hier besteht also kein Parallelismus zwischen den beiden Erscheinungen.

Sol XX, das einige Wochen nach der Herstellung titriert wurde, ergab keine Supra-Cl-Ionenverdrängung (Tabelle 5, Fig. 1, Kurve XX_I). Einige Monate später wurde es wieder titriert (Tabelle 6, Fig. 1, Kurve XX_{II}) und zeigte eine viel stärkere Cl-Ionenverdrängung. Die K.G. vergrösserte sich in beiden Fällen bei Elektrolytzusatz wie in allen anderen Beispielen.

Die erhaltenen Resultate führen uns zu dem Schluss, dass die Erhöhung der K.G. bei Elektrolytzugabe nicht in einfacher Weise mit der supra-äquivalenten Cl-Ionenverdrängung zusammenhängt. Die Erhöhung der K.G. ist für diese Eisenhydroxydsole eine allgemeine

Erscheinung und hängt wahrscheinlich nicht von der Intensität der *Cl*-Ionenverdrängung ab.

Die Ursache dieses anomalen Ganges der K.G. und der vorkommenden supra-äquivalenten *Cl*-Ionenverdrängung erscheint uns bisher unklar.

II.

Im Januar 1931 erschien die Arbeit von WEISER[1]), der nach unserem Vorgang die Koagulation von kolloidem Ferrihydroxyd potentiometrisch untersuchte. In dieser Arbeit bespricht er die von RABINOWITSCH und KARGIN[2]) beobachtete Erscheinung der supraäquivalenten Verdrängung von *Cl*-Ionen durch Natriumsulfat (und andere Elektrolyte), und schreibt diese Beobachtung einem Fehler zu, da er sie in seiner Arbeit nicht reproduzieren konnte. Er meint nämlich, dass diese Erscheinung durch die ungenaue Berechnung der Aktivität der *Cl*-Ionen in der zitierten Arbeit vorgetäuscht werden konnte.

In der Tat wurde in der erwähnten Arbeit eine Ungenauigkeit bei der Berechnung der *Cl*-Ionenaktivität zugelassen, die schon lange vor der Erscheinung der Arbeit von WEISER bemerkt und in der Mitteilung von P. WASSILIEW und A. RABINOWITSCH[3]) in Rechnung gezogen wurde. Diese Ungenauigkeit kann aber keinesfalls zur Erklärung der supra-äquivalenten *Cl*-Ionenverdrängung dienen, wie dies die Umrechnung der Resultate der vorigen Mitteilung gezeigt hat.

WEISER führt in seiner Arbeit Tabellen und Kurven potentiometrischer Titration von Ferrioxydsolen mit verschiedenen Elektrolyten an und zeigt, dass keine von ihnen einen Überschuss an verdrängten Chlorionen aufweist. Die entsprechende Kurve liegt immer unter der Kurve zugegebener Anionen.

Die von WEISER angewandte Methode unterscheidet sich aber gründlich von der unseren. Wir haben uns das Ziel gestellt, das Bild aufzuklären, das bei gewöhnlicher (rascher) Titration des $Fe(OH)_3$-Sols beobachtet wird, während WEISER die Endzustände untersuchte — er liess das Sol mit verschiedenen Mengen zugegebenen Elektrolyts 2 Tage stehen. Diese Methodik kann nur mit Schwierigkeit als potentiometrische „Titration“ bezeichnet werden.

---

[1]) H. WEISER, J. physical Chem. **35**, 1. 1931. [2]) ADOLPH J. RABINOWITSCH und V. KARGIN, Z. physikal. Ch. **133**, 203. 1928. [3]) P. S. WASSILIEW und ADOLPH J. RABINOWITSCH, Koll. Z. **56**, 305. 1931.

Um diesen Unterschied der beiden Methoden zu zeigen, haben wir an zwei $Fe(OH)_3$-Solen potentiometrische Titrationen nach der Methode von WEISER und nach unserer früheren Methode parallel ausgeführt.

Die Ferrihydroxydsole wurden wie früher hergestellt[1]), dialysiert und nach dem Eisengehalt analysiert. Sol *C* war 10 Monate vor der Arbeit hergestellt und enthielt 1·7 g Fe_2O_3 pro Liter, Sol *D* 2 Monate vor der Arbeit und enthielt 1·5 g Fe_2O_3 pro Liter.

Die potentiometrischen Messungen wurden mit zwei verschiedenen Hebern ausgeführt. Der eine enthielt gesättigte KCl-, der andere gesättigte NH_4NO_3-Lösung. Beide ergaben (siehe weiter unten) Kurven ähnlicher Form.

Bei der „raschen" Titration wurde das Sol nach jeder Elektrolytzugabe durchgemischt. Diese Zugaben folgten in gleichen Zeitabständen, die durch die nötige Zeit zur Einstellung der Elektrode bestimmt wurden. Die Messungen wurden gegen eine Kalomelelektrode mit gesättigter KCl-Lösung ausgeführt, die Berechnungen nach der im I. Teil dieser Arbeit angeführten Formel, mit dem einzigen Unterschied, dass die Rechnungen gegen eine 0·01 norm. KCl-Lösung, deren Aktivität *a* 0·0092 beträgt, durchgeführt wurden. Es wurde dafür eine Kalomelelektrode mit 0·01 norm. KCl-Lösung hergestellt, und deren Potentialdifferenz gegen eine gesättigte Kalomelelektrode bestimmt. Diese Potentialdifferenz wurde von der gemessenen subtrahiert.

Die Resultate dieser Titrationen für das Sol *C* sind in Tabelle 8 und 9 und Fig. 3, Kurve I und II, angeführt. Die Bezeichnungen sind die gleichen wie im Teil I. Dann wurde mit demselben Sol eine „langsame Titration" nach WEISER ausgeführt. Eine gewisse Menge Sol wurde mit reinem Kalomel verrieben, je 20 cm³ dieses Gemisches in kleine Kolben übergeführt, verschiedene Mengen Natriumsulfat in jeden Kolben zugegeben und 2 Tage stehengelassen. Diese Gemische wurden in Elektrodengefässe übergefüllt und noch 1 Tag stehengelassen. Dann wurden potentiometrische Messungen von $p\,Cl$ in jedem Gefäss ausgeführt.

Die Resultate sind in Tabelle 10 und auf Fig. 2 (Kurve III) angegeben.

Vergleicht man die Resultate, die nach den beiden Methoden erhalten wurden, so sieht man, dass nach WEISER sich immer eine glatte

[1]) Loc. cit.

Tabelle 8. Rasche potentiometrische Titration von 25 cm³ $Fe(OH)_3$-Sol *C* mit 0·5 norm. Na_2SO_4-Lösung. Heber: gesättigte KCl-Lösung (siehe Fig. 2, Kurve I). $t = 19°$.

cm³	C_e^0	mV	C_{Cl}^0	ΔCl
0	0	143·1	6·12 · 10^{-3}	0
0·5	1·0 · 10^{-3}	127·4	1·172 · 10^{-2}	5·6 · 10^{-3}
0·10	2·0 · 10^{-3}	134·6	8·59 · 10^{-3}	2·47 · 10^{-3}
0·20	4·0 · 10^{-3}	130·8	1·06 · 10^{-2}	4·48 · 10^{-3}
0·30	6·0 · 10^{-3}	130·0	1·07 · 10^{-2}	4·58 · 10^{-3}
0·40	8·0 · 10^{-3}	125·4	1·28 · 10^{-2}	6·68 · 10^{-3}
0·50	1·0 · 10^{-2}	123·6	1·42 · 10^{-2}	8·08 · 10^{-3}
0·60	1·2 · 10^{-2}	123·2	1·42 · 10^{-2}	8·08 · 10^{-3}
0·80	1·6 · 10^{-2}	123·0	1·44 · 10^{-2}	8·28 · 10^{-3}
1·0	2·0 · 10^{-2}	122·4	1·51 · 10^{-2}	8·98 · 10^{-3}
1·3	2·6 · 10^{-2}	121·2	1·60 · 10^{-2}	9·88 · 10^{-3}
Koagulation				
1·5	3·0 · 10^{-2}	120·6	1·65 · 10^{-2}	1·04 · 10^{-2}

Tabelle 9. Rasche potentiometrische Titration von 25 cm³ $Fe(OH)_3$-Sol *C* mit 0·5 norm. Na_2SO_4-Lösung. Heber: gesättigte NH_4NO_3-Lösung (siehe Fig. 2, Kurve II). $t = 19°$.

cm³	C_e^0	mV	C_{Cl}^0	ΔCl
0	0	172·9	5·06 · 10^{-3}	0
0·05	1·0 · 10^{-3}	154·2	1·09 · 10^{-2}	5·84 · 10^{-3}
0·10	2·0 · 10^{-3}	150·7	1·28 · 10^{-2}	7·74 · 10^{-3}
0·20	4·0 · 10^{-3}	152·8	1·15 · 10^{-2}	6·44 · 10^{-3}
0·30	6·0 · 10^{-3}	151·4	1·23 · 10^{-2}	7·24 · 10^{-3}
0·40	8·0 · 10^{-3}	149·5	1·33 · 10^{-2}	8·24 · 10^{-3}
0·50	1·0 · 10^{-2}	148·3	1·41 · 10^{-2}	9·04 · 10^{-3}
0·60	1·2 · 10^{-2}	147·3	1·47 · 10^{-2}	9·64 · 10^{-3}
0·80	1·6 · 10^{-2}	145·7	1·61 · 10^{-2}	1·10 · 10^{-2}
1·0	2·0 · 10^{-2}	144·3	1·71 · 10^{-2}	1·20 · 10^{-2}
1·3	2·6 · 10^{-2}	141·5	1·94 · 10^{-2}	1·43 · 10^{-2}
Koagulation				
1·5	3·0 · 10^{-2}	141·5	1·95 · 10^{-2}	1·44 · 10^{-2}

Tabelle 10. Langsame potentiometrische Titration von Sol *C* mit 0·5 norm. Na_2SO_4-Lösung. Heber: gesättigte KCl-Lösung (siehe Fig. 2, Kurve III).

t^0	cm³	C_e^0	mV	$p\,Cl$	C_{Cl}^0	ΔCl
16·2	0	0	144·0	2·23	6·26 · 10^{-3}	0
16·8	0·0625	1·25 · 10^{-3}	141·5	2·19	6·90 · 10^{-3}	6·4 · 10^{-4}
18·0	0·125	2·50 · 10^{-3}	139·1	2·15	7·63 · 10^{-3}	1·37 · 10^{-3}
18·0	0·250	5·00 · 10^{-3}	133·6	2·05	9·75 · 10^{-3}	3·49 · 10^{-3}
18·0	0·375	7·50 · 10^{-3}	127·4	1·94	1·29 · 10^{-2}	6·64 · 10^{-3}
18·6	0·500	1·00 · 10^{-2}	125·3	1·91	1·30 · 10^{-2}	7·54 · 10^{-3}
18·6	0·75	1·50 · 10^{-2}	123·5	1·87	1·53 · 10^{-2}	9·01 · 10^{-3}

Kurve der Cl-Ionenverdrängung ergibt, die unter derjenigen liegt, die dem zugegebenen Na_2SO_4 entspricht (Fig. 2, Kurve III); nach unserer Methode (Fig. 2, Kurve I und II) bedingen die ersten Tropfen zugegebenen Elektrolyts eine starke Verdrängung der Chlorionen von der Oberfläche der Kolloidteilchen. Der ganze Gang der Kurven spricht für einen stürmischen Prozess der Austauschadsorption. Steht das Sol mit dem Elektrolyt 2 bis 3 Tage, so messen wir die $p\,Cl$ in einem beruhigten Gleichgewichtszustand.

Auch die zur Koagulation nötigen Elektrolytmengen sind verschieden. Werden bei der „raschen Titration" 0·5 cm³ Na_2SO_4-Lösung

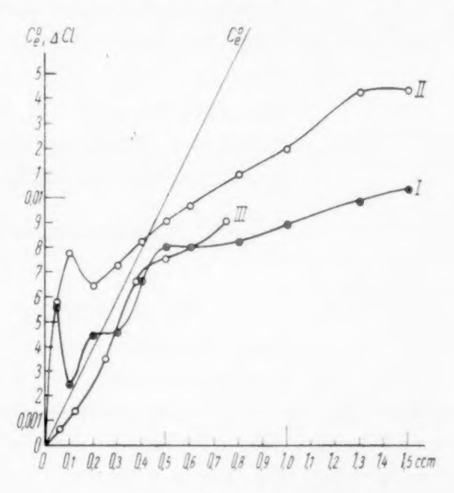


Fig. 2.

allmählich zugegeben, so tritt Koagulation ein. Wird die gleiche Menge nach WEISER mit dem Sol vermischt, so fallen Flocken aus, die zur Zeit der Titration vollkommen peptisiert werden, und das Sol ist stabil. Der Vergleich der Kurven I und II (Fig. 2) zeigt, dass die supra-äquivalente Cl-Ionenverdrängung bei Verwendung beider Heber mit KCl und NH_4NO_3 beobachtet wird. Sie kann also auch nicht durch Eindringen kleiner Mengen Cl-Ionen aus dem KCl-Heber erklärt werden.

Gleiche Versuche wurden auch mit dem relativ frisch bereiteten Sol D ausgeführt. Die Resultate sind auf Fig. 3 graphisch dargestellt. Hier wird fast keine supra-äquivalente Cl-Ionenverdrängung beobachtet, die KCl- (Kurve I) und NH_4NO_3- (Kurve II) Heber geben sehr

ähnliche Resultate, die nach den beiden Methoden (von WEISER und der unseren) erhaltenen Kurven sind aber stark verschieden. Die nach der Methode von WEISER erhaltene Kurve III liegt viel niedriger und verläuft fast linear.

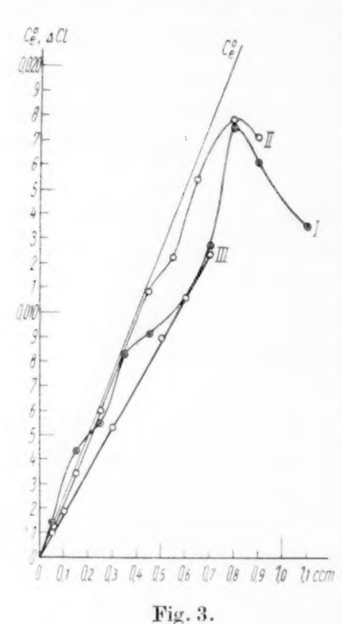


Fig. 3.

Wie gesagt, wurde unsere potentiometrische Methode zur Aufklärung der Prozesse bei der rasch verlaufenden Koagulation von $Fe(OH)_3$-Solen verwandt, die potentiometrische Methode von WEISER wurde dazu verwendet, um die Endzustände in Sol-Elektrolytgemischen zu untersuchen. Es ist daraus verständlich, dass die nach den beiden Methoden erhaltenen Resultate nicht vollkommen untereinander vergleichbar sind.

Zusammenfassung.

I.

1. Zur Aufklärung des Zusammenhangs zwischen den Änderungen der K.G. (und ζ-Potential) von $Fe(OH)_3$-Solen bei Zugabe von Natriumsulfat und der beobachteten supra-äquivalenten Verdrängung von Chlorionen durch Sulfat, wurden potentiometrische Titrationen einer Anzahl $Fe(OH)_3$-Sole mit Na_2SO_4 und kataphoretische Messungen an diesen Solen mit verschiedenen Mengen zugegebenen Elektrolyts parallel ausgeführt.

2. Die supra-äquivalente Cl-Ionenverdrängung wurde nicht bei allen untersuchten $Fe(OH)_3$-Solen beobachtet; sie wird mit wachsendem Alter des Sols stärker ausgesprochen.

3. Die K.G. (ζ-Potential) wächst in sämtlichen untersuchten Fällen mit der Elektrolytkonzentration.

4. Um die Gründe dieser Erscheinung aufzuklären, wird die Arbeit in unserem Laboratorium fortgeführt.

II.

5. Um zu beweisen, dass die von WEISER bei der potentiometrischen Titration von $Fe(OH)_3$-Solen erhaltenen Resultate den unserigen nicht widersprechen, wurden potentiometrische Titrationen von

$Fe(OH)_3$-Solen nach der Methode von WEISER und nach der unserigen parallel ausgeführt.

6. Die nach den beiden Methoden erhaltenen Kurven der *Cl*-Ionenverdrängung sind verschieden.

7. Dies zeigt, dass diese Methoden gründlich verschieden sind: bei unserer „raschen Titration" verfolgen wir die schnell verlaufenden Prozesse der gegenseitigen Ionenverdrängung bei der Koagulation, bei der „langsamen Titration" nach WEISER werden die endlich sich einstellenden Zustände beobachtet. Die nach den beiden Methoden erhaltenen Resultate können also nicht vollkommen vergleichbar sein.

Moskau, KARPOW-Institut f. physikal. Chemie, Kolloidchem. Laboratorium.

Bemerkung zu zwei Arbeiten von E. Angelescu und V. D. Popescu.

Von

E. Abel.

(Eingegangen am 20. 2. 32.)

Gegen zwei in letzter Zeit erschienene Arbeiten der genannten Verfasser werden Einwände erhoben.

I.

Die Gleichgewichtskonstante der Hydrolyse des Jods[1]).

Die Autoren bestimmen das Hydrolysegleichgewicht des Jods unter der Annahme, dass in einem wässerigen System, in welchem Jod als J_2 und HJO vorliegt, sich das Gleichgewicht zwischen diesen beiden „Jodformen“ während und trotz der Abtitration des Jods durch Thiosulfat nicht verschiebt, dieses also gleichsam eingefroren ist, eine Voraussetzung, die weder belegt wird, noch bei der wohlbekannten Beweglichkeit von Hydrolysen- (Ionen-) Gleichgewichten von vornherein als berechtigt erscheint. Weiterhin aber übersehen die Verfasser in vollkommener Ausserachtlassung des Trijodion-Gleichgewichts, dass ein Teil, und zwar der grösste Teil, des Jods in ihren Lösungen als J_3' zugegen ist, ein Übersehen, das — auch ungeachtet der Methodik — die Ergebnisse grundlegend berührt. Es darf daher wohl behauptet werden, dass die genannte Arbeit einer Kritik nicht standhält.

II.

Die Kinetik der jodometrischen Oxydation des Rhodans[2]).

Die Verfasser übersehen auch hier das Bestehen des Trijodion-Gleichgewichts. Ausserdem aber werden die Gesetze der Kinetik in einer Weise angewendet, die man wohl als nicht angängig bezeichnen darf. Wenn z. B. — um nur einen Fall herauszugreifen — in das Konzentrationenprodukt einer Geschwindigkeitsgleichung (S. 268) nicht die zur Zeit t vorhandene Konzentration, sondern deren bis zur Zeit t eingetretene Veränderung eingesetzt wird, so kann eine solche Rechenweise vielleicht höchstens als eine empirische Darstellungsform der Ergebnisse angesehen werden, keinesfalls aber als Ausdruck der an der betreffenden Stelle diskutierten Gesetzmässigkeiten. Die Schlussfolgerungen der Verfasser sind daher in keiner Weise gestützt.

[1]) Z. physikal. Ch. (A) **156**, 304. 1931. [2]) Z. physikal. Ch. (A) **156**, 258. 1931.

Wien, Technische Hochschule, Institut für physikalische Chemie.

Über die Bildungswärmen von Rheniumoxyden.

Von

W. A. Roth und G. Becker.

(Eingegangen am 23. 2. 32.)

Das rote Oxyd, das bei der Oxydation von Rhenium neben Heptoxyd in kleinen Mengen entsteht, ist unreines Trioxyd, nicht Pentoxyd. Die früher angegebenen thermischen Daten werden danach berichtigt.

Das in unserer Arbeit[1]) erwähnte rote Rheniumoxyd ist nach W. Biltz, G. A. Lehrer und K. Meisel[2]) nicht Pentoxyd, sondern Trioxyd mit kleinen Mengen fein verteilten Rheniums. Dementsprechend verändert sich die Zahlentabelle auf S. 35 wie folgt:

Vers. Nr.	Einwaage	Prozent *Re*	Milli-atome *Re*	Davon ver-brannt	Prozent zu Re_2O_7 verbrannt	Prozent zu ReO_3 verbrannt	cal	pro gAtom *Re*
1	0·58470	97·81	3·070	3·050	94·20	5·80	443·8	145·5
2	0·74240	97·81	3·898	3·864	99·25	0·75	570·6	147·7
3	0·73070	98·91	3·879	3·814	87·75	12·25	530·9	139·2
4	0·52745	98·91	2·800	2·795	96·31	3·69	401·0	143·5
5	0·47535	98·91	2·524	2·448	95·18	4·82	354·4	144·8

Berechnet man in der angegebenen Weise die Bildungswärmen, so lassen sich die Zahlen am besten darstellen, wenn man bei konstantem Druck für Re_2O_7 $295{\cdot}_4$; für ReO_3 $81{\cdot}_7$ kcal einsetzt. Es ergibt sich dann folgendes:

Vers. Nr.	cal für Re_2O_7	cal für ReO_3	Summe ber. cal	Summe gef. cal	Differenz gef. — ber. cal
1	424·3	14·5	438·8	443·8	+ 5·0
2	566·0	2·4	568·4	570·6	+ 2·2
3	494·2	38·9	533·1	530·9	— 2·2
4	397·3	8·6	405·9	401·0	— 4·9
5	343·9	9·9	353·8	354·4	+ 0·6

[1]) Z. physikal. Ch. (A) **159**, 33. 1932. [2]) W. Biltz, G. A. Lehrer und K. Meisel, Nachr. Götting. Ges. **1931**, III, 191. Fast gleichzeitig mit der zitierten Arbeit von Briscoe, Robinson und Rudge erschienen.

Die Bildungswärme von Heptoxyd ist $297 \cdot_5 \pm 2$ kcal, für das Trioxyd $82 \cdot_5$ kcal mit einer Unsicherheit von fast 10%. Der Unterschied für die pro Grammatom Sauerstoff entwickelte Wärmemenge wird jetzt noch etwas grösser als in der zitierten Arbeit, wo das rote Oxyd als Pentoxyd angesprochen war. Die Bildungswärme des Heptoxyds wird ein wenig grösser, weil nunmehr die kleinen Mengen unverbranntes Rhenium, die im Trioxyd fein verteilt waren, in Rechnung gesetzt sind. Die Bildungswärme des festen Perrhenats erhöht sich auf 263·1 kcal.

Obige Zahlen beziehen sich auf konstanten Druck und etwa 20° C.

Braunschweig, 21. Februar 1932.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.